Postverlagsort Würzburg 2

DIE NATURWISSENSCHAFTEN

BEGRÜNDET VON A. BERLINER UND C. THESING

UNTER BESONDERER MITWIRKUNG VON
ERICH v. HOLST

HERAUSGEGEBEN VON
ERNST LAMLA

BEIRAT:
J. BARTELS · E. BEDERKE · H. BROCKMANN · P. TEN BRUGGENCATE · C. W. CORRENS · H. J. DEUTICKE
R. GRAMMEL · O. HAHN · R. HARDER · M. HARTMANN · W. HEISENBERG · A. KÜHN · M. v. LAUE
H. MARTIUS · R. W. POHL · W. WEIDEL

ORGAN DER MAX-PLANCK-GESELLSCHAFT ZUR FÖRDERUNG DER WISSENSCHAFTEN
ORGAN DER GESELLSCHAFT DEUTSCHER NATURFORSCHER UND ÄRZTE

SPRINGER-VERLAG / BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG

45. JAHRGANG **HEFT 5** (ERSTES MÄRZHEFT) **1958**

INHALT

BERICHTE Seite

Moderne Trennungsmethoden in der Chemie. Von H. Musso 97

KURZE ORIGINALMITTEILUNGEN

Beobachtungen randnaher Sonnenflecken in H_α. Von W. Mattig 104

Das Sehvermögen des menschlichen Auges bei Schwarz-Weiß-Bildern. Von W. Kroebel 105

Zum Wärmeübergang bei Körpern mikroskopischer Dimensionen. Von W. Hauser 105

The Fine Structure of the Films of a Number of Shadowing Metals Observed under High Resolution Electron Microscope. Von S. N. Chatterjee 106

Low Level Low Energy Low Quantity Sample Counting in Tracer Work. Von F. Hosain 107

Über eine Vereinfachung der Prismenmethode zur Bestimmung des Brechungsindex für Röntgenlicht. Von W. Hink und W. Petzold 107

Oberflächendiffusion an energetisch homogenen und heterogenen Adsorbentien. Von R. A. W. Haul und R. Peerbooms 109

Über die Auswertung papierelektrophoretischer Untersuchungen. Von W. Croon und H. Croon 110

Eine Kombinationsmöglichkeit von Papierelektrophorese und Papierchromatographie zur Trennung von Aminosäuren. Von J. Wagner 110

Lipoprotein Pattern in the Course of Shwartzman Phenomenon. Von T. G. Kováts, A. Reök und S. Karády 111

Das Verhalten von Pankreasribonuclease gegen 1-1′- und 1-2′-Diglyceromonophosphat. Von J. Stockx und L. Vandendriessche 111

(Fortsetzung des Inhaltsverzeichnisses auf der 2. Umschlagseite)

RÖNTGEN-FEINSTRUKTURUNTERSUCHUNGEN
UND RÖNTGEN-SPEKTRALANALYSE
mit
MÜLLER MIKRO 91
MÜLLER MIKRO 101
MÜLLER MIKRO 111
und
PHILIPS DIFFRAKTOMETER

C.H.F. MÜLLER
AKTIENGESELLSCHAFT
RÖNTGENWERK · HAMBURG

DIE NATURWISSENSCHAFTEN

Begründet 1913 von *A. Berliner* und *C. Thesing*. 1934/35 herausgegeben von *H. Matthée*, 1936—1944 herausgegeben von *F. Süffert*, 1945—1949 herausgegeben von *A. Euchen*.

Beilage: „Mitteilungen der Gesellschaft Deutscher Naturforscher und Ärzte".

Bildet die Fortsetzung der „Naturwissenschaftlichen Rundschau", begründet 1886 und bis 1912 (Jahrgang 27) herausgegeben von *J. Bernstein, V. Meyer, B. Schwalbe, W. Sklarek* u. a. Braunschweig, F. Vieweg & Sohn.

Organ der Gesellschaft Deutscher Naturforscher und Ärzte und Organ der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften (bis 1948 Organ der Kaiser-Wilhelm-Gesellschaft).

Die **„Naturwissenschaften"** erscheinen zweimal monatlich. Bestellungen nehmen jede Buchhandlung und jedes Postamt entgegen. Preis vierteljährlich 15.— DM, für das einzelne Heft 3.— DM, zuzüglich Postgebühren. Die Mitglieder der Gesellschaft Deutscher Naturforscher und Ärzte erhalten die Zeitschrift im Abonnement mit einem Nachlaß von 20%. Für Studierende der Naturwissenschaften ermäßigt sich der Bezugspreis auf vierteljährlich 11.25 DM zuzüglich Zustellgebühren. Lieferung läuft weiter, wenn nicht vier Wochen vor Quartalschluß abbestellt wird. Der Bezugspreis ist im voraus zahlbar.

Nachdruck: Es wird ausdrücklich darauf aufmerksam gemacht, daß mit der Annahme des Manuskripts und seiner Veröffentlichung durch den Verlag das ausschließliche Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder an den Verlag übergeht. Grundsätzlich dürfen nur Arbeiten eingereicht werden, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind und die auch nachträglich nicht anderweitig zu veröffentlichen der Autor sich verpflichtet.

Es ist ferner ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages nicht gestattet, photographische Vervielfältigungen, Mikrofilme, Mikrophote u. ä. von den Zeitschriftenheften, von einzelnen Beiträgen oder von Teilen daraus herzustellen.

Sonderdrucke: Den Verfassern von Originalbeiträgen und Kurzen Originalmitteilungen stehen 75 Exemplare kostenfrei zur Verfügung.

Anschrift der Redaktion:
(20b) Göttingen, Jennerstr. 21, Tel. 59717

Anzeigen werden von der Anzeigenabteilung des Verlages (Berlin W 35, Reichpietschufer 20 [Britischer Sektor], Tel. 24 92 51) angenommen. Die Preise wolle man unter Angabe der Größe und des Platzes erfragen.

Springer-Verlag
Berlin · Göttingen · Heidelberg

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in dieser Zeitschrift berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, daß solche Namen im Sinn der Warenzeichen- und Markenschutzgesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

Fortsetzung des Inhaltsverzeichnisses von der 1. Umschlagseite

Seite

Über Oxyzimtsäuren in Getreideblättern. Von K. Herrmann 111

Tetraoxy-diphenyle als Produkte der fermentativen Oxydation des Brenzkatechins. Von K. Herrmann 112

Welkstoffe im Fichtenhumus. Von J. Materna 112

Über das Auftreten von Koji-Säure bei Aspergillus Wentii. Von W. Brune, C. C. Delwiche, J. D. P. Arzolla und E. Malavolta 113

Über die Hemmung pektolytischer Enzyme von Fusarium oxysporum f. lycopersici durch Gerbstoffe. Von F. Grossmann 113

Alkanolaminochinone mit anomalen Eigenschaften und ihre cytostatischen Wirksamkeiten. Von K.-H. König 114

Das Gehirnglykogen bei Bulbocapninkatatonie. Von D. Svorad 115

Effects of Some Derivatives of 2-Amino-4-oxy-6-pteridine Carboxaldehyde on the Growth of Streptococcus faecalis and Lactobacillus arabinosus. Von S. Ghosh, (Miss) D. Roy und B.C. Guha 115

Seite

Evidence for an Alternate Pathway in Photosynthetic Assimilation. Von D.C. Mortimer 116

Über das Verteilungsmuster von Radio-Cer (^{144}Ce) im Organismus der weißen Maus. Von E. Spode und F. Gensicke 117

Abhängigkeit der Mutationsentstehung von der Strahlenqualität (30 MeV-Elektronen, 31 MeV-Photonen und 180 keV-Photonen). Von H. Fritz-Niggli 117

Chromatographische Artbestimmung von Tannenläusen der Gattung Dreyfusia. Von E. Merker 118

Kurven gleicher Lautstärke beim Truthahn (Meleagris gallopavo). Von M. Schleidt und W. Schleidt 119

BESPRECHUNGEN

H.A. Kramers, Quantum Mechanics. (Ref.: H. Steinwedel) 120

B. Rajewski, Wissenschaftliche Grundlagen des Strahlenschutzes. (Ref.: R.W. Kaplan) 120

Redaktionelle Hinweise

I. Allgemeines.

1. Bei der Einsendung von Manuskripten an „Die Naturwissenschaften" bittet die Redaktion die Herren Autoren, stets im Auge zu behalten, daß die Zeitschrift in erster Linie den Wünschen und Interessen des weiten Kreises ihrer Leser zu dienen hat und daß daher ihnen gegenüber Sonderwünsche der Herren Autoren in bezug auf Inhalt, Form und Umfang ihrer Veröffentlichung zurücktreten müssen, falls die Redaktion dies für erforderlich hält.

2. Vor allem bittet die Redaktion, von der Einsendung von Aufsätzen Abstand zu nehmen, die nur für einen engbegrenzten Leserkreis verständlich und von Interesse sind und die daher in einer Fachzeitschrift ihren richtigen Platz haben. Ausnahmen bilden knapp gefaßte Schilderungen der Ergebnisse eben fertiggestellter Arbeiten; für diese ist die Rubrik „KOM" („Kurze Originalmitteilungen") vorgesehen. Wegen Platzmangels sind allerdings auch hier gewisse Einschränkungen nötig. In bezug auf den Inhalt: Angenommen werden können nur wirklich wichtige Arbeiten (z. B. keine bloßen Analogiearbeiten). In bezug auf den Umfang: Im Durchschnitt kann für eine einzelne KOM nur der Raum einer Spalte (etwa 1000 Silben) zur Verfügung gestellt werden.

3. Die KOM erscheinen „unter ausschließlicher Verantwortung der Autoren". Eine wissenschaftlich-kritische Stellungnahme der Herausgeber zu ihrem Inhalt erfolgt nicht. Die Redaktion prüft lediglich, ob ein genügendes Allgemein-Interesse vorliegt.

4. „Kurze Originalmitteilungen" aus dem englischen und französischen Sprachgebiet können in der Originalsprache veröffentlicht werden.

II. Spezielle Hinweise.

Alle Sendungen und Zuschriften sind zu richten an:

Redaktion der Naturwissenschaften,

(20b) Göttingen, Jennerstr. 21, Tel. 59717.

In sämtlichen Fällen erhalten die Autoren eine Bestätigung über das Eintreffen von Manuskripten sowie über deren Annahme oder Ablehnung. In den Aufsätzen sind seltene und nur einem kleinen Leserkreis verständliche Fachausdrücke nach Möglichkeit zu vermeiden oder in einer Fußnote kurz zu erläutern. Literaturzitate sind fortlaufend zu numerieren; die angeführten Arbeiten werden dann in einem Literaturverzeichnis am Schluß der Arbeit zusammengestellt. Bei Erläuterung des Textes durch Figuren ist überflüssiger Aufwand zu vermeiden. Figurenvorlagen für Strichätzungen sind so sorgfältig herzustellen, daß nach ihnen ohne weitere Rückfragen Reinzeichnungen angefertigt werden können. Diese werden zur Zeitersparnis den Autoren im allgemeinen nicht vorgelegt, sondern seitens der Redaktion kontrolliert.

Photographische Abbildungen (Autotypien) können gebracht werden, soweit sachlich erforderlich. In vielen Fällen läßt sich jedoch das Wesentliche durch eine (leichter reproduzierbare) Zeichnung ebensogut zeigen.

Korrekturen.

Die Autoren der Aufsätze, Berichte und Buchbesprechungen erhalten eine Fahnenkorrektur, deren umgehende Erledigung und Rücksendung erbeten wird.

Bei den KOM wird zur Beschleunigung des Erscheinens die Korrektur von Text und Abbildungen von der Redaktion besorgt, soweit nicht der Autor bei Einsendung des Manuskriptes ausdrücklich den Wunsch äußert, diese Arbeit selbst vorzunehmen. Bei KOM ohne Figuren soll hierdurch das Erscheinen innerhalb 4 Wochen nach Eingang bei der Redaktion ermöglicht werden.

DIE NATURWISSENSCHAFTEN

45. Jahrgang Heft 5 (Erstes Märzheft) 1958

Moderne Trennungsmethoden in der Chemie

Von Hans Musso, Göttingen

Überlegt man einmal, mit welchen Trennungs- und Reinigungsmethoden die Chemiker seit dem vorigen Jahrhundert, bis etwa zum Jahre 1930, das große Gebäude der organischen Chemie errichtet haben, so stellt man fest, daß ihnen nur wenige Verfahren zur Verfügung standen: Destillieren, Sublimieren, Kristallisieren und Extraktion. Das sind Verfahren, bei denen sich die Stoffe im Dampfdruck und in der Löslichkeit unterscheiden müssen, bei denen die Trennung also auf Differenzen in den zwischenmolekularen Kräften beruht. Dazu kann man noch die Reinigung einer Lösung, meistens von gefärbten Verunreinigungen durch Erwärmen und Filtrieren mit Aktivkohle oder einem anderen Adsorptionsmittel zählen, wobei die unerwünschten Begleitstoffe stärker vom zugesetzten Adsorptionsmittel festgehalten werden als die zu reinigende Verbindung.

Diese Methoden sind dann im Laufe der Zeit durch wiederholte oder fraktionierte Anwendung im Einzelfalle und durch Kunstgriffe so verbessert worden, daß die erzielte Trennwirkung oft über die Erwartungen hinausging, die man an Hand der physikalischen Grundlagen an sie stellen konnte.

Eine Trennung und Reinigung auf diese Weise wird aber äußerst schwierig oder unmöglich, wenn die Komponenten des Gemisches miteinander azeotrope[1]) Dampfgemische oder Mischkristalle bilden und ganz besonders dann, wenn die zur Verfügung stehende Menge nur einige Milligramm beträgt und aus vielen chemisch und physikalisch sehr ähnlichen Stoffen besteht, wie z. B. bei der qualitativen und quantitativen Analyse und Isolierung der Aminosäuren im Hydrolysat eines Haares oder die Bestimmung der Kohlenwasserstoffe in einem Tropfen Benzin. Selbst beim Vorliegen von mehreren Kilogramm wäre man wochenlang damit beschäftigt und am Ende nie sicher, ob man nicht eine Komponente übersehen hat und die gefundenen Stoffe wirklich in der bestimmten Menge im Gemisch vorgelegen haben.

Als man in den dreißiger Jahren auf vielen Gebieten der Naturstoffchemie mit den klassischen Methoden nicht mehr weiter kam, suchte man nach Wegen, um diesen schwerwiegenden Mangel unserer chemischen Forschungsmethoden zu beseitigen.

Im folgenden wird nun der Versuch gemacht, das Ergebnis dieser Bemühungen kurz zu schildern, wobei es darauf ankommt, das wirksame Prinzip der wichtigsten modernen Trennungsmethoden des Chemikers hervortreten zu lassen und den Anwendungsbereich der einzelnen Verfahren abzugrenzen. Die historische Entwicklung, experimentelle Einzelheiten und Varianten geraten bei dieser Darstellung bewußt in den Hintergrund. Aus der Literatur werden nur wenige Zusammenfassungen angeführt.

I. Adsorptionschromatographie [1], [2], [3]

Dieses von Tswett um 1900 angegebene Verfahren fand seine erste fruchtbare Anwendung und Verbreitung durch R. Kuhn 1931. Es war ein glücklicher Umstand, daß damit zuerst Carotinoide getrennt wurden, denn an diesen Verbindungen ließ sich die Leistungsfähigkeit der chromatographischen Methode besonders eindrucksvoll demonstrieren. Die Arbeiten aus der Kuhnschen Schule haben über die Entwicklung der Adsorptionschromatographie hinaus sicherlich Anregungen zu den später entwickelten chromatographischen Verfahren gegeben.

[1]) Azeotrope Gemische von Flüssigkeiten sind solche, deren Bestandteile sich durch Destillation nicht trennen lassen, sondern bei bestimmtem Mischungsverhältnis gemeinsam konstant sieden. (Von griech. α = nicht; ζέω = kochen, sieden: τρέπω = sich wenden, sich ändern.)

Praktisch chromatographiert man folgendermaßen: Man füllt einen Brei aus einem unpolaren organischen Lösungsmittel, z. B. Benzol, und einem darin unlöslichen feinkörnigen Adsorptionsmittel, z. B. Aluminiumoxyd, in ein senkrecht stehendes Glasrohr, das unten mit Watte und einem Hahn verschlossen ist. Während das Lösungsmittel durch Öffnen des Hahnes abfließt, setzt sich das Adsorptionsmittel langsam und gleichmäßig zu einer Säule ab, in die man die Lösung des Stoffgemisches in dem gleichen Lösungsmittel einsickern läßt. Sind die

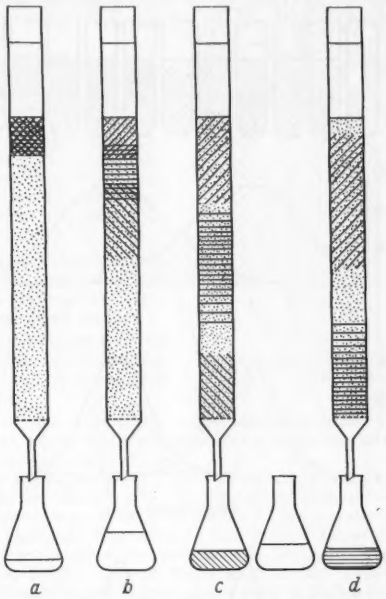


Fig. 1 a—d. Trennung von drei Stoffen durch Adsorptionschromatographie. a—d Die gleiche Säule zu verschiedenen Zeiten

Bedingungen richtig gewählt, dann werden die Bestandteile des Gemisches am oberen Säulenende gemeinsam adsorbiert. Wäscht man nun mit reinem Lösungsmittel nach, so stellt sich am oberen Rande der adsorbierten Substanzzone laufend das Gleichgewicht zwischen adsorbierten und gelösten Stoffen ein, d. h., es wird adsorbierte Substanz abgelöst, mit dem abfließenden Lösungsmittel entlang der Zone, in der das Adsorptionsmittel mit Substanzgemisch gesättigt ist, nach unten transportiert und am unteren Rande der Zone, wo die Lösung jetzt auf noch unbelegtes Adsorbens stößt, wieder adsorbiert. Dadurch wandert die Substanzzone an der Säule langsam nach unten, wobei jede Molekel sehr oft adsorbiert und wieder desorbiert wird. Bestandteile des Gemisches, die schwach adsorbiert werden, wandern schneller durch die Säule als jene, die das Adsorptionsmittel fester hält, wie es in Fig. 1 angedeutet ist. Bereits geringe Unterschiede in der Adsorptionsenergie machen sich auf dem Weg entlang der Säule bemerkbar. Deshalb werden die Komponenten des Gemisches beim dauernden Nachwaschen mit Lösungsmittel die Säule unten nacheinander verlassen, und man kann sie in reiner Form getrennt auffangen.

Wandern einzelne Stoffe sehr langsam, oder bleibt ein Teil des Gemisches fest am oberen Ende haften, so kann man die Säule, sobald die gewünschte Trennung erreicht ist, aus dem Glasrohr herausstoßen, zerschneiden und die reinen Komponenten aus den einzelnen mechanisch getrennten Säulenabschnitten herauslösen. Auch läßt sich die Löslichkeit der Stoffe in der Waschflüssigkeit erhöhen, d.h. ihre Wanderung auf der Säule be-

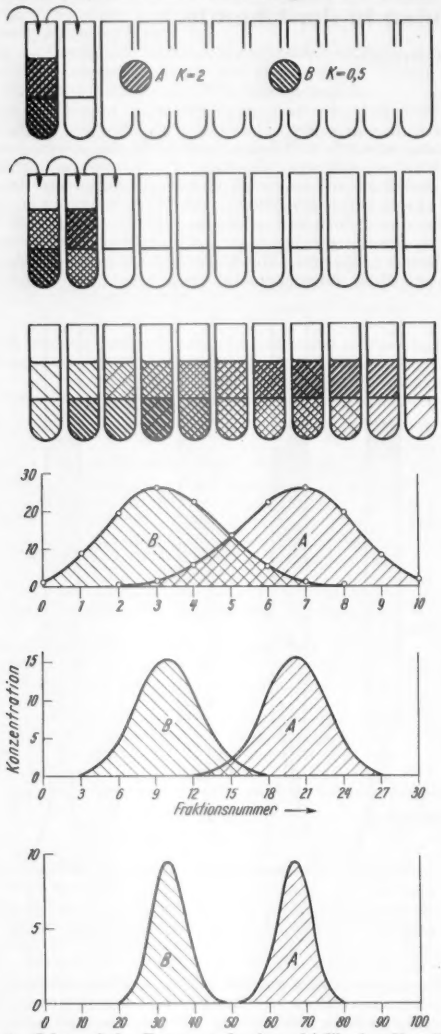


Fig. 2. Schematische Trennung durch multiplikative Verteilung; Verteilungskurven der Substanzen A und B nach 10, 30 und 100 Verteilungsschritten

schleunigen, indem man das zum Nachwaschen benutzte Lösungsmittel mit einem anderen mischt oder durch ein anderes ersetzt.

Durch die Wahl des Adsorptionsmittels mit einer bestimmten Adsorptionsaktivität, deren Größe man in vielen Fällen durch den Wassergehalt sehr fein einstellen kann, durch die Wahl des Lösungsmittels oder Lösungsmittelgemisches mit geeigneter Polarität und zuletzt durch die Säulenlänge und die Temperatur haben wir es in der Hand, das Trennungsmilieu bei der Adsorptionschromatographie sehr weitgehend zu variieren und den Eigenschaften des Substanzgemisches anzupassen.

Als Adsorptionsmittel kommen mit abnehmender Aktivität unter anderem in Frage: Eisenoxyd [4], Kieselgel, Aluminiumoxyd, Gips, Calciumcarbonat, Puderzucker, Stärke, Cellulosepulver; als Lösungsmittel mit steigender Polarität z.B.: Petroläther, Benzol, Chloroform, Äther, Essigester, Aceton, Alkohol, Wasser, Pyridin, Formamid.

Das reiche Beobachtungsmaterial erlaubt heute, eine Reihe von Regeln über den Zusammenhang von chemischer Konstitution und Adsorptionsfestigkeit bei organischen Verbindungen aufzustellen und so die Möglichkeiten zur Trennung durch Adsorptionschromatographie abzuschätzen. Diese Methode eignet sich besonders gut zur Trennung wenig flüchtiger organischer Verbindungen mit schwach oder mäßig stark polaren Gruppen wie höherer aromatischer Kohlenwasserstoffe, Polyene, Äther, Ester, Amine, Phenole, Alkohole, Carbonsäure. Unpolare Stoffe, z.B. gesättigte aliphatische Kohlenwasserstoffe, lassen sich nicht trennen, da sie selbst in unpolaren Lösungsmitteln von den aktivsten Adsorptionsmitteln zu schwach adsorbiert werden. Salze und Zwitterionen (Aminosäuren) oder andere stark polare Verbindungen (Polyalkohole, Zucker, Polyamine) werden wiederum so fest gehalten, daß sie mit den polaren Lösungsmitteln häufig nur unvollständig abgelöst werden können. Dadurch werden die Zonen auf der Säule stark verwaschen, was eine Trennung verschlechtert oder unmöglich macht.

Die Trennung farbiger Stoffe ist besonders einfach, da man den Erfolg sofort sehen kann. Bei farblosen Substanzen bedient man sich im UV-Licht fluoreszierender Adsorbentien [5] oder Farbreaktionen, mit denen sie auf der herausgestoßenen Säule oder im fraktioniert aufgefangenen Eluat erkannt werden können.

II. Verteilungsverfahren

1. Craig-Verteilung [2], [6]

Das Ausschütteln oder die kontinuierliche Extraktion einer Lösung mit einer zweiten, damit nicht mischbaren Flüssigkeit ist lange bekannt. Eine glatte Trennung von zwei Stoffen gelingt aber nur, wenn sie sich in den Verteilungskoeffizienten zwischen den beiden Flüssigkeiten sehr stark, etwa im Verhältnis 1:100, unterscheiden.

Verteilt man in einem Scheidetrichter (Nr. 0) ein Gemisch von je einem Gramm der Substanzen A und B durch Umschütteln in gleichen Volumina Wasser (schwere oder untere Phase) und Äther (leichte oder Oberphase), so wird bei Verteilungskoeffizienten von $K_A = 2$ und $K_B = 0{,}5$ nach der Trennung beider Phasen die Ätherschicht 0,67 g A und 0,33 g B bzw. die wäßrige Phase 0,33 g A und 0,67 g B enthalten. In der Oberphase ist also A und in der Unterphase B etwas angereichert worden. Vermischt man nun die Ätherphase aus dem Gefäß Nr. 0 in einem anderen Gefäß Nr. 1 mit dem gleichen Volumen frischer substanzfreier Unterphase und die wäßrige Lösung in Gefäß Nr. 0 mit frischem Äther, so wird sich beim Umschütteln beider Gefäße das Verteilungsgewicht einstellen, und nach dem Absitzen die Anreicherung von A in der Ätherphase des Scheidetrichters Nr. 1 und die von B in der wäßrigen Phase des Gefäßes Nr. 0 vergrößert worden sein. Wiederholt man diesen ersten Verteilungsschritt (= Trenn- oder Verteilungsstufe) viele Male, indem man jeweils die Oberphase aus dem Gefäß mit der größten Nummer in ein neues mit frischer Unterphase füllt, jede andere Oberphase mit der nächsthöheren Unterphase zusammenbringt und die letzte, jetzt ohne Ätherphase vorliegende wäßrige Schicht mit frischer Ätherphase auffüllt, wie es in Fig. 2 schematisch dargestellt ist, so wird A in den Ätherphasen der Gefäße mit den großen Nummern und B in den Unterphasen mit kleinen Nummern nach jeder Stufe weiter angereichert. Wiederholt man diese Operation oft genug, dann werden sie schließlich vollständig voneinander getrennt; denn A wird von den Ätherphasen bei ihrem Weg über die in den Gefäßen stationären wäßrigen Phasen auf Grund des größeren Verteilungskoeffizienten schneller mitgenommen als B.

Trägt man in einem Diagramm die Mengen von A und B in den einzelnen Gefäßen gegen die Gefäßnummer auf, so erhält man nach 10, 30 und 100 Trennstufen die in Fig. 2 gezeichneten Verteilungskurven. Man braucht jetzt nur noch den Inhalt der Gefäße mit der reinen Verbindung A bzw. B zu vereinigen, die Lösungsmittel z.B. durch Abdampfen zu entfernen, und gewinnt die beiden Komponenten des Gemisches ohne Verluste in Substanz.

Der Vorteil dieses Verfahrens liegt darin, daß man die Trennung — bei hoher Stufenzahl mit einfachen

Näherungsformeln — genau berechnen kann, wenn man die Verteilungskoeffizienten kennt und diese von der Konzentration unabhängig sind. Bei unbekannten Verteilungskoeffizienten muß die Verteilungskurve durch Konzentrationsbestimmungen in einigen Gefäßen experimentell ermittelt werden. Analytisch besonders wertvoll ist ein Vergleich der experimentellen mit der theoretischen Verteilungskurve, denn eine gute Übereinstimmung der Kurven, vor allem in der Basisbreite, ist ein sehr empfindliches Kriterium für die Reinheit und Einheitlichkeit einer Verbindung.

Ist das Verhältnis der Verteilungskoeffizienten groß, so benötigt man zur vollständigen Trennung nur wenige Stufen, liegt der Quotient nahe bei eins, entsprechend viele; in unserem Falle A und B 72 Verteilungsschritte. Das Verfahren ist natürlich nicht auf Zweistoffgemische beschränkt. Es ist sehr mühsam, eine vielstufige Verteilung in einzelnen Scheidetrichtern mit der Hand auszuführen. L. C. Craig hat 1944 eine sehr sinnvolle Anordnung von Glasgefäßen konstruiert, in der sich komplizierte Gemische vollautomatisch, ohne Mühe über mehrere tausend Stufen verteilen lassen, so daß diese Trennungsmethode in den letzten Jahren Eingang in viele Laboratorien gefunden hat. Die hier erläuterte Grundoperation der Craig-Verteilung, auch Gegenstromverteilung (engl. counter current distribution) genannt, läßt sich in vielfältiger Weise ergänzen und abändern. Alle diese Methoden faßt man unter dem Begriff der multiplikativen Verteilungsverfahren zusammen.

Für den Erfolg einer Trennung ist natürlich die Wahl des Lösungsmittelsystems ausschlaggebend. Man verfährt bei der Suche nach dem System zunächst rein empirisch so, daß man die Löslichkeit des zu trennenden Gemisches in vielen (50 bis 100) Flüssigkeiten ermittelt. Unter den Lösungsmitteln oder Lösungsmittelkombinationen, in denen das Gemisch hinreichend löslich ist, wählt man dann geeignete Paare aus, die sich nach Umschütteln wieder in zwei Phasen trennen. Die Aussicht auf eine gute Trennung ist am größten, wenn der Verteilungskoeffizient, eventuell durch Zusatz weiterer Flüssigkeiten oder fester Lösungsvermittler, nahe $K = 1$ eingestellt werden kann und sich die beiden Phasen möglichst wenig ineinander lösen. Bei Gemischen aus sauren oder basischen Verbindungen wird man z. B. als eine Phase oft mit Erfolg einen wäßrigen Puffer verwenden können, in dem man die Löslichkeit und damit den Verteilungskoeffizienten zu einer wasserunlöslichen Flüssigkeit durch Änderung des p_H-Wertes fast beliebig variieren kann. Ferner kann man die Trennungsbedingungen durch das Volumenverhältnis der flüssigen Phasen und durch die Temperatur günstig beeinflussen.

Die Anwendungsmöglichkeiten der Verteilungsverfahren sind also nicht auf bestimmte Verbindungsklassen beschränkt, sondern lediglich davon abhängig, ob man ein geeignetes Lösungsmittelsystem findet.

Wenn es sich um die Gewinnung nur einer Komponente eines komplizierten Gemisches oder um die Trennung von zwei Stoffen handelt, kann man die Verteilung auch in großtechnischem Maße kontinuierlich gestalten, wie es z. B. bei der Isolierung einiger Antibiotika (Penicillin) gemacht wird.

2. *Verteilungschromatographie* [2], [3]

A. J. P. Martin und R. L. M. Synge hatten und verwirklichten 1941 folgende geniale Idee: Sollte es irgendwie gelingen, die eine Phase bei der Craig-Verteilung in einer Säule als kleine Tröpfchen aufzureihen und festzuhalten, während die andere (mobile) Phase daran von oben nach unten langsam vorbeifließt (Fig. 3), so müßte sich das Verteilungsgleichgewicht an jedem Tröpfchen (stationäre Phase) zwischen beiden Flüssigkeiten von neuem einstellen und sich so die multiplikative Verteilung in einer Säule chromatographisch gestalten lassen. Das gelingt, indem man die stärker polare, meist die wäßrige Phase, in einem festen Träger mit feinen Poren wie Kieselgel oder Cellulosepulver, aufsaugt und anschließend wie bei der Adsorptionschromatographie verfährt.

Die Trennwirkung beruht hier, wie bei der Craig-Verteilung, auf Unterschieden in den Verteilungskoeffizienten. Die Komponente, bei der das Verteilungsverhältnis weit zugunsten der mobilen Phase liegt, wird schneller durch die Säule wandern als eine Verbindung, die von der stationären Phase bevorzugt aufgenommen wird. Da sich das Verteilungsgleichgewicht bei einem feinporigen Trägermaterial und bei langsamem Durchfluß der mobilen Phase auf jedem Zentimeter Säulenhöhe sehr oft — einige hundert Male — erneut einstellen kann, wird die Trennschärfe an einer guten Verteilungssäule oft größer sein als bei der Craig-Verteilung. Man wird die Verteilungschromatographie der Craig-Verteilung beim präparativen Arbeiten im Laboratoriumsmaßstabe vorziehen, wenn es darauf ankommt, mit einem geringen Aufwand an Zeit und Lösungsmitteln möglichst viel Substanz durchzusetzen. Der Konzentrationsverlauf entlang der Säule entspricht aber nur selten einer theoretischen Verteilungskurve, da meistens die Einstellung des Verteilungsgleichgewichts gestört wird oder eine mehr oder weniger starke Adsorption der Substanzen am Trägermaterial stattfindet. Überall dort, wo man einen exakten Vergleich der praktischen mit der theoretischen Verteilungskurve benötigt, wird man die Craig-Verteilung nicht ersetzen können.

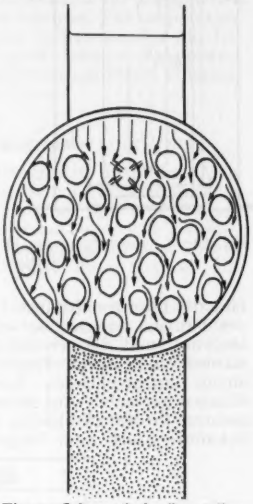


Fig. 3. Schematische Darstellung einer Verteilungssäule

Für den Anwendungsbereich und die Wahl des Verteilungssystems gelten bei allen Verteilungsverfahren die gleichen Gesichtspunkte, nur muß man bei der Verteilung an festen Trägern noch zusätzlich folgendes berücksichtigen:

1. Das Trägermaterial darf im Lösungsmittelsystem weder löslich sein noch zu stark quellen.

2. Das Trägermaterial soll selber das Substanzgemisch nicht adsorbieren und muß

3. zu der einen Phase eine besonders hohe Affinität besitzen, damit die stationäre Phase nicht von der mobilen herausgewaschen wird.

Die gebräuchlichen Träger Kieselgel, Stärke und Cellulosepulver halten von den Systemen Butanol—Wasser und Chloroform—Wasser in beiden Fällen nur die wäßrige Phase stationär fest, obwohl das Wasser im ersten Fall die schwerere und im zweiten die leichtere Phase des Systems bildet. Durch Imprägnieren des Trägers mit wasserabstoßenden Mitteln kann man in Fällen, in denen man mit der normalen Phasenverteilung stationär-mobil keine brauchbare Trennung erreicht, die Phasen umkehren, d. h. die weniger polare organische Phase am Träger stationär festhalten (engl. inversed phase chromatography).

3. *Papierchromatographie* [2], [3], [7]

Wenn sich eine Verteilungschromatographie an Kieselgel und Cellulosepulver durchführen läßt, so sollte sie auch an Cellulose in Form von Papier gelingen. Und das geht tatsächlich in überraschend einfacher Weise mit äußerst geringen Substanzmengen (einige Gamma, $1\gamma = 10^{-6}$ g). Deshalb hat sich diese Methode seit ihrer Entdeckung im Jahre 1944 durch R. Consden, A. H. Gordon, A. J. P. Martin und R. L. M. Synge bereits in vielen tausend Forschungsstätten eingebürgert.

Bei dieser Methode wird ein Tropfen, in dem das Gemisch gelöst ist, an dem Startpunkt auf ein dafür geeignetes Papier (Whatman, Schleicher & Schüll, Macherey, Nagel & Co.) gebracht, an der Luft eingetrocknet und das Papier in ein geschlossenes Gefäß gehängt, in dem offene Schalen mit den beiden Phasen des Lösungsmittelgemisches dafür sorgen, daß sich das Papier mit den Dämpfen der stationären Phase sättigen kann. Dann taucht man das dem Startpunkt benachbarte Ende des Papierstreifens oder Bogens in die Schale

der mobilen Phase (auch Fließmittel genannt), die jetzt je nach Anordnung, wie es in Fig. 4 gezeichnet ist, vom Papier aufsteigend, absteigend oder horizontal aufgesogen wird und die Komponenten des Gemisches bei ihrer Wanderung über die im Papier festgehaltene stationäre Phase je nach ihren Verteilungskoeffizienten wie auf einer Säule verschieden schnell mitnimmt. Man muß nur die Atmosphäre im Gefäß stets gesättigt halten, damit vom Papierstreifen kein Lösungsmittel verdampft.

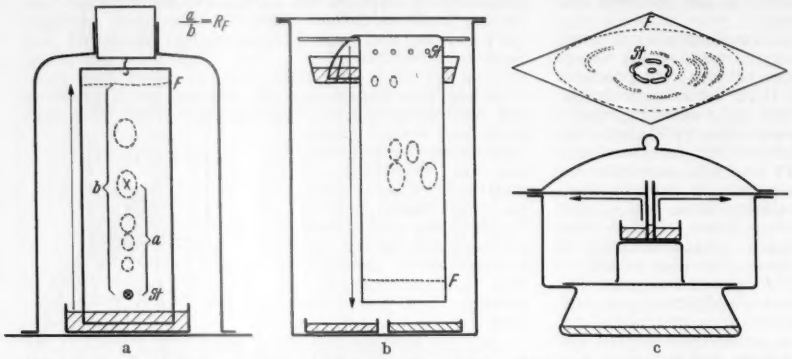


Fig. 4 a—c. a Aufsteigendes, b absteigendes, c horizontales, ringförmiges Papierchromatogramm. *St* Startpunkt; *F* Lösungsmittelfront; R_F Retentionsfaktor

Hat die Lösungsmittelfront das gegenüberliegende Ende des Papiers erreicht, so wird das Chromatogramm getrocknet, und die getrennten Stoffe werden, sofern sie farblos sind, durch Besprühen oder Eintauchen mit einem entsprechenden Farbreagenz auf dem Papier sichtbar gemacht. Auf einem breiten Streifen kann man mehrere Proben gleichzeitig nebeneinander auftragen und bekannte Stoffe zum Vergleich mitlaufen lassen.

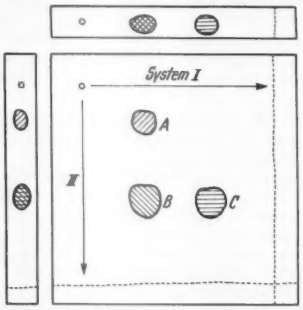


Fig. 5. Zweidimensionales Papierchromatogramm

Der relativ zur Lösungsmittelfront zurückgelegte Weg einer Verbindung ist in einem bestimmten Lösungsmittelsystem unter gleichen Bedingungen (Temperatur, Laufgeschwindigkeit, Papiersorte) annähernd konstant und wird durch den R_F-Wert charakterisiert. Besitzt eine unbekannte Verbindung in mehreren verschiedenen Lösungsmittelsystemen die gleichen R_F-Werte wie eine bekannte, so ist an ihrer Identität nur in seltenen Fällen zu zweifeln.

Befinden sich im Gemisch drei Stoffe A, B und C, von denen A und B in einem System und in einem anderen B und C den gleichen R_F-Wert haben, so lassen sie sich dennoch trennen, wenn man das zweite Lösungsmittel nach dem Trocknen auf dem gleichen Bogen senkrecht zur ersten Laufrichtung anwendet (Fig. 5). Bei komplizierten Gemischen erhält man nach der zweidimensionalen Methode Bogen, auf denen die Substanzflecken wie auf einer Landkarte verteilt sind. Die Lage eines Fleckes in dieser Karte ist für die betreffende Substanz spezifisch.

Man kann also Substanzen mit wenigen Gamma identifizieren oder, wenn sie unbekannt sind, bei einiger Erfahrung aus ihrer Lage im Chromatogramm wichtige Rückschlüsse auf ihre chemische Konstitution ziehen.

Wie bei allen Verteilungsverfahren so ist auch bei der Papierchromatographie die Wahl des Lösungsmittelsystems entscheidend. Man verfährt hier im Prinzip genau so wie bei der Craig-Verteilung, indem man im Reagenzglase zweiphasige Systeme sucht, in denen man den Verteilungskoeffizienten durch Zusätze weitgehend variieren kann. Man wird ihn zweckmäßig zugunsten der stationären Phase einstellen, da auf dem Papier das Volumen der mobilen Phase meist wesentlich größer als das der stationären ist. Sonst würden die Substanzen bei $K=1$ ungünstig hohe R_F-Werte haben. Durch Probieren werden dann die besten Bedingungen ermittelt. Dabei können einem die Regeln über den Zusammenhang von R_F-Wert und Konstitution sehr wertvolle Dienste leisten.

Bei der Papierchromatographie läßt sich der Trenneffekt im Falle der zweiphasigen Lösungsmittelsysteme ohne weiteres als Verteilungsvorgang erklären. Es gibt aber eine ganze Reihe von einphasigen Gemischen, z. B. Wasser—Alkohol, Wasser—Aceton usw., mit denen man genau so gute Trennungen und ebenfalls scharfe Flecken erhält. Da man beim Vorliegen von nur einer Phase schlecht von einer Verteilung zwischen zwei Phasen sprechen kann, so hat man in diesen Fällen die Adsorption an den Cellulosefasern zur Deutung herangezogen. Die einphasigen Lösungsmittelgemische werden aber bei ihrem Weg über die Cellulose teilweise entmischt, d. h., die Cellulose entzieht der Flüssigkeit Wasser, und das Lösungsmittel ist dann an der Front wasserärmer als am Start. In der Cellulose wird somit auch in diesen Fällen eine wasserreichere Phase gebildet, und es ist nicht sinnwidrig, hier von einer Verteilung zu sprechen. Im Einzelfalle wird es schwer zu entscheiden sein, wieweit sich die Cellulose mit ihren Hydroxy-Gruppen durch eine zusätzliche Adsorption der Substanzen am Trennungsvorgang beteiligt. In beiden Extremfällen (Verteilung—Adsorption) handelt es sich ja um Gleichgewichte, die zum selben makroskopischen Erscheinungsbild führen. Deshalb sei hier das Zustandekommen einer Trennung zweier Substanzen ganz allgemein auf den Unterschied in der Lage ihrer Gleichgewichte zwischen mobiler Phase und dem stationären Wasser—Cellulose-Komplex zurückgeführt.

Der Anwendungsbereich dieser Methode ist nicht auf bestimmte Verbindungsklassen beschränkt. Aminosäuren, Zucker, Purine, die verschiedensten Farbstoffe, Antibiotika, Alkaloide und synthetische Pharmazeutika lassen sich gleich gut trennen. Man kann den Rahmen noch erweitern, indem man das Papier vorbehandelt oder imprägniert. In der Substanzmenge wird die Methode nach unten durch die Nachweisgrenze der Substanzen und nach oben durch die Frage begrenzt, wie viele Bögen man einsetzen möchte. Beim präparativen Arbeiten über einige Milligramm hinaus wird man zweckmäßig zur Säulenchromatographie übergehen, bei der sich häufig (nicht immer [23]) das gleiche oder ein ähnliches Lösungsmittelsystem verwenden läßt.

Der aufsteigenden Methode wird man den Vorzug geben, wenn sich die Komponenten des Gemisches in den R_F-Werten stark unterscheiden, also bereits in kurzer Zeit eine Trennung erreicht ist. Braucht man zur Trennung lange Wanderungswege, so chromatographiert man absteigend. Bei kleinen und sehr ähnlichen R_F-Werten kann man das Lösungsmittel absteigend am unteren Papierende in ein Watte- oder Zellstoff-Paket aufsaugen und mehrere Tage laufen lassen, bis man die gesamte Papierlänge zur Trennung ausgenutzt hat. Im Ringchromatogramm ist das Auflösungsvermögen im Bereich kleiner und mittlerer R_F-Werte besonders stark. Darüber hinaus erhält man im Ringchromatogramm durch das radiale Ausbreiten der Substanz häufig schmälere und schärfere Zonen als bei den anderen Verfahren.

4. *Gaschromatographie* [3], [8]

Ersetzt man in einer sehr langen Säule zur Verteilungschromatographie die stationäre Phase durch eine hoch siedende, schwer flüchtige Flüssigkeit, die in Kieselgur oder einem anderen feinporigen Träger aufgesogen ist, und die flüssige mobile Phase durch einen langsamen Gasstrom (Stickstoff, Wasserstoff oder ein Edelgas), so werden sich leichtflüchtige Stoffgemische wie Abgase oder Benzin zwischen diesen Phasen in einem durch die Molekelstruktur festgelegten Gleichgewicht verteilen. Falls sich die Komponenten des Gemisches in der Lage des Gleichgewichtes unterscheiden, werden sie wie bei der flüssig-flüssig-Verteilungschromatographie verschieden schnell vom Trägergasstrom durch die Säule transportiert. Sie werden also nacheinander getrennt die Säule verlassen, und man muß nur die Konzentration der einzelnen Bestandteile im austretenden Trägergasstrom

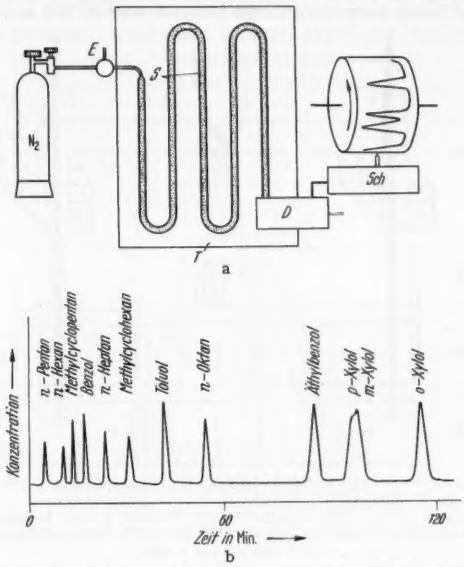


Fig. 6a u. b. a Gerät zur Gaschromatographie. *E* Einlaßschleuse; *S* Säule im Thermostaten *T*; *D* Detektor; *S* Schreiber. b Gaschromatogramm eines Kohlenwasserstoffgemisches nach SCOTT und CHESHIRE [9]

laufend bestimmen und graphisch nach der Zeit auftragen, um ein Elutionsdiagramm, wie es Fig. 6 zeigt, zu erhalten. Dieses Verfahren ist 1952 von A. T. JAMES und A. J. P. MARTIN entwickelt worden.

Die Lage des Verteilungsgleichgewichtes zwischen Trägergas und stationärer Flüssigkeit wird in erster Linie durch den Dampfdruck oder den Siedepunkt des Stoffes bedingt. Liegt der Dampfdruck hoch (der Siedepunkt niedrig), so wird die Verbindung schnell durch die Säule wandern, im umgekehrten Fall langsam. In zweiter Linie spielt die Affinität zur stationären Phase eine Rolle. Bei Stoffen mit gleichem Siedepunkt wird derjenige die Säule zuerst verlassen, dessen zwischenmolekulare Kräfte zur stationären hoch siedenden Flüssigkeit am geringsten sind.

Als stationäre Phase kommen Flüssigkeiten wie Silikonöl, höhere Phthalsäureester, Diglycerin, höhere Paraffinkohlenwasserstoffe u. a. in Frage. Als Detektor für die austretenden Substanzen im Gasstrom benutzt man Geräte, die z. B. das spezifische Gewicht oder die Wärmeleitfähigkeit sehr genau und kontinuierlich zu messen gestatten und Änderungen in diesen physikalischen Eigenschaften auf eine gleichmäßig langsam bewegte Trommel schreiben.

Die Gaschromatographie gestattet die Analyse und Trennung von Gemischen, die gasförmige oder leicht flüchtige Stoffe enthalten (Leuchtgas, Benzin, Erdöl usw.). Sie schließt somit eine empfindliche Lücke in den modernen Trennungsmethoden, denn solche Stoffe lassen sich auf anderem Wege nicht so einfach trennen. Auch Verbindungen wie flüchtige Säuren, Basen oder Aldehyde, die man als nichtflüchtige Salze oder Derivate papierchromatographisch trennen kann, wird man zweckmäßiger mit der Gaschromatographie bestimmen. Unter konstanten Bedingungen (Temperatur, Säulenlänge usw.) ist die Lage im Elutionsdiagramm auch hier für den Stoff charakteristisch, und die Fläche unter dem Maximum der Elutionskurve ist ein sehr genaues Maß für seine Menge. Die Gaschromatographie ist praktisch auf alle Stoffe anwendbar, die bis zu Temperaturen von etwa 300° einen Dampfdruck von mindestens einigen Torr besitzen und sich bei diesen Temperaturen im inerten Gasstrom nicht zersetzen.

Die Anwendungsmöglichkeiten der Gaschromatographie in ihrer heute üblichen Form liegen vor allem in der qualitativen und quantitativen Analyse. Für präparative Arbeiten über den mg-Maßstab hinaus werden die Dimensionen der Apparate sehr groß, denn im Gaszustand nehmen die Stoffe ein etwa tausendmal größeres Volumen ein als in fester oder flüssiger Form.

III. Ionenaustauschchromatographie [2], [3], [10]

Das Prinzip des Ionenaustausches ist nicht neu. Aber erst durch die Herstellung gut definierter synthetischer Austauscher und erst, nachdem PARTIDGE (1949) sowie MOORE und STEIN (1951) gezeigt haben, welche erstaunlichen Trennungen man durch Chromatographie an Ionenaustauschern erreichen kann, wurde diese Methode allgemein verwendbar.

Zur Chromatographie benutzt man kleine Krümel oder Kügelchen aus hochmolekularen organischen Kunstharzen, die porös sind und an der Oberfläche und in den Poren mit stark sauren (Sulfosäure-Reste), schwach

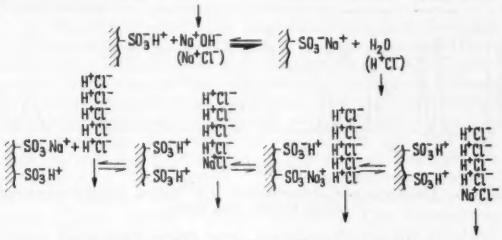


Fig. 7. Ionengleichgewicht am Ionenaustauscher

sauren (Carboxyl- oder Phenol-Gruppen), schwach basischen (Amino-Gruppen) oder stark basischen (Tert. Ammonium-Gruppen) besetzt sind. Diese ionisierten Gruppen sind durch Atombindungen fest mit dem Netzwerk des Kunstharzes verknüpft. Man kann mit ihnen normale Ionenreaktionen ausführen, sie lassen sich aber nicht herauswaschen. Ein stark saurer Austauscher wirkt in wäßriger Aufschlämmung wie Schwefelsäure, die man abfiltrieren kann. Schlämmt man einen stark sauren Austauscher mit Wasser in ein Chromatographierohr und läßt man oben auf die Säule etwas Natronlauge einfließen, so werden, wie es in Fig. 7 schematisch dargestellt ist, die Natriumionen die Wasserstoffionen an den sauren Gruppen verdrängen. Es bildet sich das Natriumsalz des Austauschers, und beim Nachwaschen mit Wasser läuft reines Wasser unten aus der Säule ab. Gibt man oben auf die Säule eine Kochsalzlösung, so wird unten die äquivalente Menge Salzsäure herausfließen. Wäscht man nun mit der Lösung eines anderen Kations, z. B. Calciumchlorid oder mit einem sehr großen Überschuß an Salzsäure nach, so können diese wiederum die Natriumionen aus dem Ionengleichgewicht des Austauschers verdrängen, d. h., die Natriumionen werden als Zone langsam durch die Säule nach unten wandern und die Säule als Kochsalzlösung wieder verlassen.

Gibt man auf die Säule des Kationenaustauschers in der freien Säure-Form ein Gemisch von Basen, z. B. das Aminosäuregemisch eines hydrolysierten Eiweißstoffes, so werden alle Aminosäuren mit ihren basischen Aminogruppen am oberen Ende der Säule hängen bleiben. Wäscht man mit verdünnter Salzsäure steigender Konzentration nach, so werden sich die am schwächsten

basischen Aminosäuren, also die Monoamino-dicarbonsäuren leichter durch die Wasserstoffionen verdrängen lassen als die neutralen Monoamino-monocarbonsäuren. Die Diamino-monocarbonsäuren werden am festesten am Austauscher haften, da bei ihnen das Ionengleichgewicht am weitesten auf der Austauscherseite liegt. Die einzelnen Basen des Gemisches werden also verschieden schnell durch die Säule wandern und können wie bei der Adsorptions- oder Verteilungschromatographie getrennt aufgefangen werden. Fängt man das Eluat in vielen gleich großen Fraktionen auf — das läßt sich mit automatischen Fraktionssammlern leicht durchführen — und bestimmt in jeder Fraktion die Substanzkonzentration, so erhält man im Falle des Aminosäuregemisches ein Elutionsdiagramm, wie es in Fig. 8 zu sehen ist. Zuerst verlassen die sauren Aminosäuren die Säule, dann die neutralen und zuletzt die basischen.

An einem Austauscher mit basischen Gruppen lassen sich natürlich entsprechend saure Verbindungen trennen. Aminosäuren werden eine Anionenaustauschersäule beim

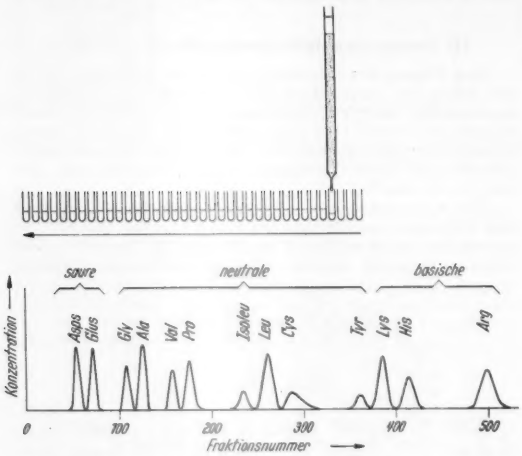


Fig. 8. Trennung von Aminosäuren am sauren Ionenaustauscher nach MOORE und STEIN

Nachwaschen mit wäßrigem Ammoniak steigender Konzentration in umgekehrter Reihenfolge verlassen, zuerst die basischen, dann die neutralen und die sauren zuletzt.

Die Trennung beruht hier auf Unterschieden in der Lage des Ionengleichgewichtes zum Austauscher an der unterschiedlichen Haftfestigkeit der zu trennenden Komponenten an den ionisierten Gruppen des Austauschers. Diese Haftfestigkeit wird durch mehrere Faktoren bedingt: durch die Säuren- oder Basenstärke des Austauschers und der Substanzen, durch die Zahl der Ladungen, die Größe und Form der Molekeln, durch die Ionenkonzentration und den p_H-Wert der Waschflüssigkeit sowie durch die Temperatur. Nur bei richtiger Wahl dieser Größen und der Säulenlänge kann man die Trennleistung einer Ionenaustauschersäule maximal ausnutzen.

Diese Methode eignet sich einmal, um neutrale, saure und basische Stoffe voneinander zu trennen, und zum anderen, um Gemische aus Ionen gleichen Ladungssinns in die Komponenten zu zerlegen. Die Chromatographie am Ionenaustauscher ist heute zu der genauesten qualitativen und quantitativen Methode zur Bestimmung von Aminosäuren geworden. In jedem normal ausgerüsteten Laboratorium läßt sie sich auch ohne großen Aufwand für präparative Arbeiten benutzen.

Will man die Trennleistung aller chromatographischen Methoden vergleichen, so braucht man dazu ein definiertes Maß. Es ist zweckmäßig, dafür in Analogie zur Höhe eines theoretischen Bodens in einer Füllkörpersäule bei der fraktionierten Destillation diejenige Säulenhöhe festzulegen, die von der mobilen Phase durchströmt werden muß, damit sich zwischen ihr und der stationären Phase einmal das Adsorptions-, Verteilungs- oder Ionenaustauschgleichgewicht einstellen kann[1]), also einmal die Chance zur Selektion gegeben wird. Es ist bei der Chromatographie durchaus sinnvoll, von der Höhe eines theoretischen Bodens oder der Anzahl Trennstufen pro cm Säulenlänge zu sprechen, wobei man aber berücksichtigen muß, daß diese Größen genau wie bei der fraktionierten Destillation von Substanzgemisch zu Substanzgemisch sehr stark schwanken können.

IV. Papier-Elektrophorese [2], [11]

Elektrisch geladene Atome und Molekeln (Ionen) wandern im elektrischen Feld zum entgegengesetzten Pol. Tränkt man, wie es WIELAND (1948), DURRUM (1950) und andere beschrieben haben, einen Papierstreifen mit einer verdünnten Pufferlösung und trägt in der Mitte des Streifens ein Gemisch von Ionen, gelöst im gleichen Puffer, als Punkt oder schmalen Strich auf, so werden die Ionen beim Einschalten des elektrischen Stromes in der auf Fig. 9 gezeichneten Anordnung anfangen zu

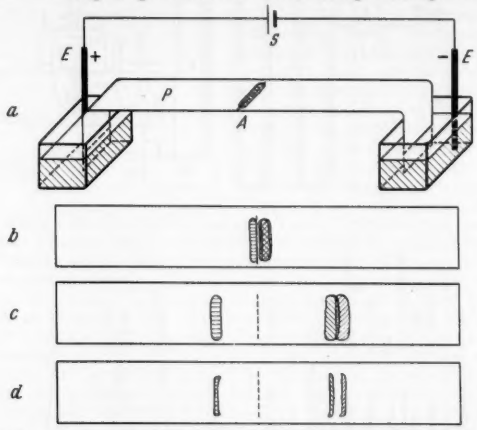


Fig. 9a—d. a Vereinfachte Anordnung zur Elektrophorese. *S* Stromquelle; *E* Elektroden; *P* Papierstreifen; *A* Auftragsstelle des Gemisches. b Nach dem Einschalten des Stromes. c Nach beendeter Trennung in 10 Std; Feldstärke 10 V/cm. d Die gleiche Trennung in 1 Std bei 100 V/cm

wandern. Sofern sie sich in der Wanderungsrichtung und Geschwindigkeit unterscheiden, werden sie sich dabei voneinander trennen, während ungeladene und solche Bestandteile des Gemisches, bei denen die Zahl der positiven und negativen Ladungen gleich ist (nach außen hin neutral), an der Auftragsstelle liegenbleiben.

Die Wanderungsrichtung wird durch den Ladungssinn des Teilchens festgelegt. Die Geschwindigkeit ist proportional der Feldstärke und wird beim einzelnen Ion durch die Zahl der Ladungen, seine Größe und Form bedingt. Ein kleines, einfach positives Ion wird schneller wandern als ein großes, ein zweifach positiv geladenes Ion wird schneller wandern als ein einfach geladenes gleicher Größe. Bei Zwitterionen kann man den Ladungssinn und den Anteil an nach außenhin neutralen Teilchen im Ionengleichgewicht durch die Wasserstoffionenkonzentration des Puffers beliebig verändern. Bei geringen Unterschieden in der Wanderungsgeschwindigkeit kann man die Trennungsbedingungen durch Variation von Streifenlänge und p_H-Wert günstig beeinflussen.

Unter normalen Elektrophoresebedingungen liegen die Wanderungsgeschwindigkeiten in der Größenordnung von 1 cm/Std. Braucht man zur vollständigen Trennung zweier ähnlicher Verbindungen sehr lange Wege, so können die Zonen durch die Diffusion in der langen Zeit so breit werden, daß die Trennung nur unvollständig gelingt. Erhöht man die angelegte Spannung auf das Zehnfache, so werden die Substanzen den gleichen Weg in einer zehnmal kürzeren Zeit zurücklegen. Bei der

[1]) Ist die Gleichgewichtseinstellung nicht gewährleistet, so kann man als Einheit den Säulenabschnitt festlegen, in dem eine Konzentrationsverschiebung stattfindet, die einer Gleichgewichtseinstellung entspricht.

Hochspannungselektrophorese (H. MICHL) lassen sich Störungen durch die Diffusion weitgehend beseitigen (Fig. 9d). Bei Feldstärken von 100 V/cm kann man mit dem bloßen Auge verfolgen, wie gefärbte Verbindungen in wenigen Minuten auseinanderlaufen.

Durch den Papierstreifen fließt während der Trennung ein geringer elektrischer Strom, der eine Wärmeentwicklung zur Folge hat. Um ein Verdampfen der Pufferlösung und ein Eintrocknen des Streifens zu vermeiden, muß man die Trennung in einer feuchten Kammer vornehmen oder das Papier in eine inerte Kühlflüssigkeit (Chlorbenzol, Toluol) bzw. von außen gekühlte nichtleitende Platten einbetten.

Die Elektrophorese eignet sich zur Trennung von Ionen oder Stoffen, die leicht in Ionen übergeführt werden können, z.B. auch für Zucker als ionisierte Borsäurekomplexe. Das Hauptanwendungsgebiet liegt in der Eiweißchemie, denn die Elektrophorese bei nicht zu großen Feldstärken ist die beste Trennungsmethode für

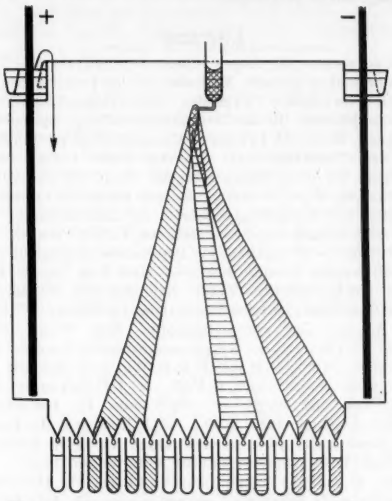


Fig. 10. Kontinuierliche Elektrophoreseanordnung

hochmolekulare Proteine. Hohe Feldstärken wird man bei kleinen Ionen, die sich in ihrer Wanderungsgeschwindigkeit nur wenig unterscheiden, mit Erfolg anwenden.

Will man die getrennten Stoffe in Substanz isolieren, so zerschneidet man die Streifen nach der Trennung und löst die Substanzen heraus. Im mg-Maßstab muß man dazu mehrere breite Bogen benutzen. Noch größere Mengen lassen sich auch in einer dicken horizontalen Schicht oder senkrechten Säule aus einem puffergetränkten Trägermaterial wie Cellulosepulver, Stärke oder Kieselgel zerlegen, wenn die Trennung bereits bei niedrigen Feldstärken gelingt. Es ist aber schwierig, eine dicke Schicht gleichmäßig zu kühlen und die Stromwärme so abzuführen, daß durch die ganze Schicht hindurch die gleiche Temperatur herrscht. Wird die Schicht in der Mitte wärmer als am Rand, so wird die gleiche Substanz innen schneller wandern als außen, und man kann dicht nebeneinander liegende Zonen nicht mehr sauber auseinanderschneiden. Diese Schwierigkeit läßt sich in der kontinuierlichen Elektrophoreseanordnung nach GRASSMANN oder SVENSON beheben, bei der die senkrecht stehende dünne Trägerschicht von oben nach unten von der Pufferlösung durchströmt und das elektrische Feld senkrecht dazu angelegt wird (Fig. 10).

Vergleiche zwischen alten und neuen Trennungsmethoden

Worin besteht eigentlich der Unterschied zwischen den klassischen und den modernen Trennungsmethoden? Zum Teil werden doch offenbar in beiden Fällen die gleichen Unterschiede in den Molekeleigenschaften zur Trennung ausgenutzt. Die Ursache für die hohe Trennschärfe der neuen Verfahren läßt sich gedanklich in mehrere Punkte gliedern, die hier nacheinander kurz erläutert werden sollen, die aber beim Trennvorgang alle gleichzeitig wirken.

Beim Destillieren wird ein Flüssigkeitsgemisch in einem räumlich eng begrenzten Kolben durch Erhitzen verdampft. Die kinetische Energie der Molekeln in der flüssigen Phase wird so stark erhöht, daß sie ausreicht, um die zwischenmolekularen Anziehungskräfte zu überwinden, und die Molekeln gegen den Außendruck in die Gasphase übergehen können. Man erwartet, daß zunächst nur eine Molekelart die Phasengrenze durchbricht, und zwar diejenige, bei der die Anziehungskräfte zu gleichartigen und anders aufgebauten Molekeln am geringsten sind. Die Hoffnung, beim Abkühlen der Gasphase einen reinen Stoff zu erhalten, wird nur dann erfüllt, wenn sich die Bestandteile des Gemisches sehr stark in den zwischenmolekularen Kräften unterscheiden und sich ideal verhalten, d.h. sich in Dampfdruck gegenseitig nicht beeinflussen.

Beim Umkristallisieren aus der Schmelze oder in einem Lösungsmittel hat man wieder eine Phasengrenzfläche (fest—flüssig), an der nur eine Molekelart aussortiert und in das Kristallgitter eingebaut werden soll, wobei ein durch Animpfen oder spontane Kristallisation gegebener Kristallkeim alle Molekeln aus der Lösung anlagert, die räumlich ins Gitter passen und beim Einbau ähnliche Gitterkräfte aufweisen. Befinden sich in der flüssigen Phase andersartige Molekeln, die jene Bedingungen ebenfalls erfüllen, so wird keine vollständige Trennung erreicht. Außerdem dürfen im Gemisch keine weiteren Komponenten vorliegen, bei denen die Löslichkeitsgrenze beim Abkühlen ebenfalls unterschritten wird. Die letzte Bedingung kann man oft umgehen, indem man die Phasen trennt, bevor sich das Löslichkeitsgleichgewicht aller Komponenten eingestellt hat.

Die neuen Verfahren haben demgegenüber folgende Kennzeichen:

1. Bei ihnen setzt man von vornherein dem Gemisch ein fremdes zweiphasiges System in sehr großem Überschuß zu. (Adsorptions- und Ionenaustausch-Chromatographie: fest—flüssig; Verteilungsverfahren: flüssig—flüssig bzw. flüssig—gasförmig). Dadurch tritt die gegenseitige Wechselwirkung gleicher und verschiedener Molekeln des Gemisches untereinander gegenüber der Wechselwirkung mit den beiden Phasen des zugesetzten Systems ganz in den Hintergrund. Die Komponenten des Gemisches können sich nun unabhängig voneinander zwischen diesen beiden Phasen verteilen. Die Einstellung dieses Gleichgewichtes wird lediglich durch die Energieverhältnisse beim Zusammentreffen mit dem zugesetzten Phasenpaar bedingt, und die Trennung kann bei ausreichender Verdünnung nicht mehr durch ein nichtideales Verhalten (Löslichkeitsbeeinflussung, Azeotropika) der zu trennenden Komponenten untereinander gestört werden.

2. Ein weiteres Merkmal der neuen Methoden ist die multiplikative Anwendung des Trennvorganges, wie es von der fraktionierten Kristallisation und Destillation her bekannt ist. Die zu einer Anreicherung führende Gleichgewichtseinstellung wird viele hundert oder tausend Male wiederholt, eben so lange, bis eine vollständige Trennung erreicht ist. Der Grundgedanke einer fraktionierten Trennung wird also konsequent zu Ende ausgeführt.

3. Indem nun bei den modernen Verfahren die eine Phase gegen die andere bewegt wird, äußert sich bereits ein sehr geringer Unterschied in der Gleichgewichtslage zwischen beiden Phasen in einem Unterschied der Geschwindigkeiten, mit denen die Komponenten des Gemisches von der mobilen Phase an der stationären Phase vorbeigeführt werden. Als neuer Parameter bei der Trennung wird also eine Strecke eingeführt. Die Bestandteile des Gemisches werden auf dem Trennweg räumlich auseinandergezogen.

4. Nach dem Durchlaufen des Trennweges liegen die Komponenten tatsächlich in der Menge nebeneinander vor, in der sie ursprünglich im Gemisch durcheinander enthalten waren. Bei der sinnvollen Anordnung werden alle Zwischenfraktionen kontinuierlich mit aufgearbeitet. Die Trennung verläuft also quantitativ. Beim Umkristallisieren und Destillieren muß zwangsläufig ein Teil der Substanzen in den Mutterlaugen und Zwischenfraktionen verlorengehen.

5. Die zur Trennung benötigte Substanzmenge wird nach unten hin nicht mehr durch die Trennungsmethode, sondern lediglich durch die analytische Erfassungsgrenze bedingt.

6. Darüber hinaus werden jetzt auch Unterschiede in solchen Molekeleigenschaften zur Trennung herangezogen, die man früher nicht auszunutzen verstand, z. B. bei der Elektrophorese und beim Ionenaustauscher.

Anwendungsbeispiele

Vergleichen wir die Anwendungsmöglichkeiten der alten und der neuen Trennungsmethoden, so sehen wir, daß die klassischen Verfahren keineswegs verdrängt worden sind. Sie bleiben bei der täglichen Laboratoriumsarbeit unentbehrlich. Wird aber eine Verbindung nach mehrmaligem Umkristallisieren nicht rein erhalten, so wiederholt man diese Operation heute nicht 20 oder 30 Male. Eine einmalige Chromatographie und anschließende Kristallisation führt schneller und sicherer zum Ziel.

Die neuen Methoden setzen in ihrem Anwendungsbereich vor allem dort ein, wo man mit den alten nicht mehr weiterkommt. Sie eröffnen jedem Naturwissenschaftler, der mit chemisch einheitlichen Verbindungen arbeiten will, vollkommen neue Möglichkeiten. Als eindrucksvolle Beispiele für die Leistungsfähigkeit moderner Trennverfahren seien hier einige Arbeiten aus den letzten Jahren angeführt:

Zahlreiche neue Aminosäuren wurden in der freien Natur entdeckt und in vielen Fällen mit nur wenigen mg in ihrer chemischen Konstitution aufgeklärt [*12*]. Dabei fanden hauptsächlich die Papier- und Ionenaustauschchromatographie Verwendung.

F. Sanger [*13*] konnte die Strukturformel des Insulins ermitteln, indem über hundert Peptide, die bei der milden Hydrolyse dieses Hormons entstanden, durch Elektrophorese und Papierchromatographie getrennt und bestimmt wurden. Aus den Bruchstücken ließ sich die Reihenfolge aller Aminosäurebausteine eindeutig ableiten.

Die Konstitutionsaufklärung des Knollenblätterpilzgiftes Phalloidin durch Th. Wieland [*14*] ist ein schönes Beispiel für die Anwendung der präparativen Papierelektrophorese.

A. Butenandt [*15*] gelang die Trennung der Ommochrome durch präparative Ringchromatographie. Ommochrome sind äußerst schwer lösliche Insektenfarbstoffe, die sich nur in geringer Menge isolieren lassen.

Die Actinomycin-Antibiotika bestehen aus Chromopeptiden, die sich nur geringfügig im Peptidteil unterscheiden. Von H. Brockmann [*16*] konnten diese Gemische mit der Craig-Verteilung und Verteilungschromatographie in die Komponenten zerlegt werden.

T. Reichstein [17] isolierte das Alsosteron aus dem Gemisch vieler sehr ähnlicher Nebennierenrindenhormone ebenfalls durch Verteilungschromatographie.

Die Formel für das Tabaknebenalkaloid Nicotellin erhielt F. Kuffner [*18*] aus der papierchromatographischen Analyse des Säurengemisches, das beim oxydativen Abbau dieses Alkaloids entstanden war.

Durch Verteilungschromatographie und Craig-Verteilung konnte das Orcein [*19*] in 12 zum Teil sehr ähnliche Farbstoffe zerlegt werden, deren Konstitutionsermittlung daraufhin ebenfalls gelang.

Aus Ammoniak mit einem normalen ^{15}N-Gehalt von 0,0037 % wurde die schwere Molekel am Ionenaustauscher zu einer Konzentration von 74 % angereichert [*20*]. Vollständig deuteriertes Cyclohexan (C_6D_{12}) kann von gewöhnlichem Cyclohexan (C_6H_{12}) durch Gaschromatographie getrennt werden [*21*]. Und Racemate lassen sich unter günstigen Umständen chromatographisch in die Antipoden spalten [*22*].

Die unübersehbar anwachsende Zahl von Arbeiten, in denen die neuen Methoden Verwendung finden, läßt erkennen, daß sie neben den alten Trennungsverfahren heute die Grundlage der modernen Forschung bilden. Aus dem Inhalt dieser Arbeiten geht hervor, daß auf vielen Gebieten der Chemie eine neue Entwicklung begonnen hat. Man stellt ferner fest, daß die Entdeckung neuer Trennprinzipien langsam ihren Abschluß findet und daß es nun darauf ankommt, sie auf spezielle Trennungsprobleme sinnvoll anzuwenden. So soll die Beschäftigung mit diesen Dingen nicht nur allen Chemikern, sondern auch allen Biologen, Medizinern und Physiologen dringend empfohlen werden, auch wenn sie keine Eiweißforschung oder Zuckerchemie treiben; denn die Anwendung der modernen Trennungsmethoden auf die verschiedensten Fragen aus dem Gebiet der gesamten Naturwissenschaften hat sich als außerordentlich fruchtbar erwiesen und ist noch lange nicht erschöpft.

Literatur

[*1*] Brockmann, H.: Angew. Chem. **59**, 199 (1947). — [*2*] Turba, F.: Chromatographische Methoden in der Protein-Chemie einschließlich verwandter Methoden wie Gegenstromverteilung, Papier-Ionosphorese. Berlin-Göttingen-Heidelberg: Springer 1954. [*3*] Lederer, E., u. M. Lederer: Chromatography. Amsterdam-London-New York-Princeton: Elsevier Publ. Comp. 1957. — [*4*] Glemser, O., u. G. Rieck: Angew. Chem. **69**, 91 (1957). — [*5*] Brockmann, H., u. E. Beyer: Angew. Chem. **63**, 133 (1951). — [*6*] Hecker, E.: Verteilungsverfahren im Laboratorium. Weinheim: Verlag Chemie 1955. — Metzsch, F. A. v.: Angew. Chem. **68**, 323 (1956). — [*7*] Cramer, F.: Papierchromatographie, 2. Aufl. Weinheim: Verlag Chemie 1953. — Hais, I. M., u. K. Macek: Papirová chromatografie. Prag: Nákladatelstvi Československé Akademie Ved 1954 (deutsche Übersetzung im Druck). — [*8*] Keulemans, A. I. M.: Gas chromatography. New York: Reinhold Publ. 1957. — Phillips, C.: Gas chromatography. London: Butterworh 1956. — Desty, D. H., u. B. H. F. Whyman: Analytic. Chem. **29**, 320 (1957). — [*9*] Scott, R. P. W., u. J. D. Cheshire: Nature [London] **180**, 702 (1957). — [*10*] Nachod, F.: Ion exchange. New York: Academic Press 1949. — [*11*] Lederer, M.: Introduction to paper elektrophoresis and related methods. Amsterdam-London-New York-Prineton: Elserier Publ. Comp. 1957. — Wieland, Th., u. G. Pfleiderer: Angew. Chem. **67**, 257 (1955).— Werner, G., u. O. Westphal: Angew. Chem. **67**, 251 (1955). — Tiselius, A.: Angew. Chem. **67**, 245 (1955). — [*12*] Musso, H.: Angew. Chem. **68**, 313 (1956). — [*13*] Ryle, A. P., F. Sanger, L. F. Smith u. R. Kitai: Biochemic. J. **60**, 541 (1955). — Sanger, F., u. L. F. Smith: Endeavour **16**, 48 (1957). — [*14*] Wieland, Th.: Angew. Chem. **69**, 44 (1957). — [*15*] Butenandt, A.: Angew. Chem. **69**, 16 (1957). — [*16*] Brockmann, H.: Angew. Chem. **66**, 1 (1954). — [*17*] Simpson, S. A., J. F. Tait, A. Wettstein, R. Neher, I. v. Euler, O. Schindler u. T. Reichstein: Helv. chim. Acta **37**, 1163 (1954). — [*18*] Kuffner, F., u. N. Faderl: Mh. Chem. **87**, 71 (1956). — [*19*] Musso, H.: Chem. Ber. **89**, 1659 (1956). — Musso, H., u. H. Beecken: Chem. Ber. **90**, 1808, 2190 (1957). — [*20*] Spedding, F. H., J. E. Powell u. H. J. Svec: J. Amer. Chem. Soc. **77**, 1393 (1955). — [*21*] Wilzbach, K. E., u. P. Riesz: Science [Washington] **126**, 748 (1957). — [*22*] Prelog, V., u. P. Wieland: Helv. chim. Acta **27**, 1127 (1944). — Grubhofer, N., u. L. Schleith: Naturwiss. **40**, 508 (1953). — Krebs, H., J. A. Wagner u. J. Diewald: Chem. Ber. **89**, 1875 (1956). — Musso, H.: Chem. Ber. **91** (1958) (im Druck). — [*23*] Brockmann, H., u. H. Musso: Chem. Ber. **88**, 648 (1955).

Göttingen, Organisch-Chemisches Institut der Universität

Eingegangen am 3. Dezember 1957

Kurze Originalmitteilungen

Für die Kurzen Originalmitteilungen sind ausschließlich die Verfasser verantwortlich

Beobachtungen randnaher Sonnenflecken in H_α

Bei der Auswertung von Spektrogrammen hoher Auflösung wurde festgestellt, daß randnahe Sonnenflecken im Kern der Wasserstofflinie H_α gegenüber dem benachbarten Kontinuum zum Sonnenrande hin verschoben sind („Randverschiebung"). Dieser Effekt steht in Analogie zu der bekannten Erscheinung, daß der Kern der H_α-Linie über den Sonnenrand hinausragt; demzufolge wäre auch unsere Beobachtung im Sinne eines Höheneffektes zu deuten (Fig. 1).

Es gelang bisher, von drei randnahen Flecken Spektrogramme in der Umgebung von H_α zu erhalten, welche mit einer Dispersion von 4,67 mm/Å in der 4. Ordnung [1957

Mai 16 (S 27; W 78) und 1957 Aug. 19 (S 12; E 83)] bzw. mit 1,55 mm/Å in der 2. Ordnung [1957 Okt. 26 (S 22; E 73)] des neuen Potsdamer Beugungsgitters aufgenommen wurden. Visuell konnte die „Randverschiebung" auch im Kern von H_β festgestellt werden. Die Ausmessung der Spektrogramme am Schnellphotometer, bei der die Lage der Schwärzungsminima in den Flecken gemessen wurde, ergab den in der Fig. 2 dargestellten Verlauf der „Randverschiebung" in Abhängigkeit von der Wellenlänge in H_α. Wenn auch die Kurven der einzelnen Flecken in ihrem Verlauf merklich voneinander abweichen, so unterscheiden sich die Höhen der Maxima wenig

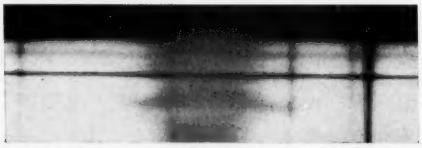


Fig. 1. Aufnahme des Sonnenflecks 2 am Sonnenrande in der Umgebung von H_α mit „Randverschiebung". *1* Sonnenfleck; *2* Nullmarke; *3* Feinstrukturelement

voneinander. Wenn wir von der zum Teil „negativen Randverschiebung" beim Fleck 2 (Aug. 19) absehen — die nicht erklärt werden kann —, so zeigt ein Vergleich mit der photosphärischen Linienkontur von H_α am Sonnenrande[1]), daß der Wellenlängenbereich der „Randverschiebung" kleiner ist als die Halbwertsbreite der Linie. Diese Feststellung ist in guter Übereinstimmung mit den von C. DE JAGER[2]) durchgeführten Berechnungen der Emissionshöhen von H_α nach dem Chromosphärenmodell von BÖHM-VITENSE[3]). Aus unseren Beobachtungen folgt, daß die Entstehungshöhe von H_α über den Flekken kleiner ist als über der ungestörten Photosphäre[2]),[3]). Weiterhin ergaben die vorliegenden Spektrogramme eine

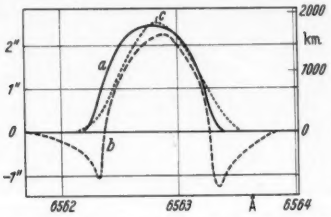


Fig. 2. „Randverschiebung" als Funktion der Wellenlänge bei H_α. *a* Fleck 1: 1957 Mai 16. *b* Fleck 2: 1957 Aug. 19. *c* Fleck 3: 1957 Okt. 26

Asymmetrie des H_α-Kerns in dem Sinne, daß die violetten Linienflanken steiler sind als die roten. Die außerhalb der Flecken sichtbaren Feinstrukturelemente in H_α zeigen zum Teil eine ähnliche „Randverschiebung" wie die Flecken (s. Fig. 1).

Die Ergebnisse der Beobachtung sind als vorläufig zu betrachten; weitere Beobachtungen sollen auf die anderen Balmerlinien und auf Metallinien ausgedehnt werden. Solare Linien in der Umgebung von H_α zeigen ebenfalls die Tendenz einer „Randverschiebung", jedoch lassen sich wegen der Kleinheit dieses Effektes zunächst keine quantitativen Verschiebungsbeträge angeben. Hinsichtlich der Struktur der Chromosphäre sei an dieser Stelle nur mitgeteilt, daß sich aus diesen Beobachtungen (Chromosphäre über Fleck) unter der Annahme des gleichen logarithmischen Dichtegradienten α für Fleck und Photosphäre eine um den Faktor 4 bis 7 geringere Dichte der 2-quantigen Wasserstoffatome gegenüber dem Modell von E. BÖHM-VITENSE[3]) ergibt. Es ist zu hoffen, daß man durch Beobachtung dieser „Randverschiebung" wesentliche Informationen über die Struktur der Chromosphäre über Sonnenflecken erhalten wird.

Astrophysikalisches Observatorium, Potsdam

W. MATTIG

Eingegangen am 28. Dezember 1957

[1]) BRUGGENCATE, P. TEN, H. GOLLNOW, S. GÜNTHER u. W. STROHMEIER: Z. Astrophysik **26**, 51 (1949). — [2]) JAGER, C. DE: Bull. Astr. Inst. Netherl. **13**, 133 (1957). — [3]) BÖHM-VITENSE, E.: Z. Astrophysik **36**, 145 (1955).

Das Sehvermögen des menschlichen Auges bei Schwarz-Weiß-Bildern

Wie bereits E. MACH gefunden hat, entspricht die „empfundene Lichtintensitätsverteilung" an Unstetigkeitsstellen der Intensitätsabstufung eines Objektes nicht der Intensitätsverteilung, wie sie sich aus den Abbildungsgesetzen einschließlich einer Berücksichtigung der Beugung durch die Augenlinse auf der Netzhaut ergibt. Empfindungsmäßig werden vielmehr an solchen Stellen charakteristische „Kontrast"-Linien gesehen, die nach Arbeiten vor allem von HERING und KÜHL als aktive Leistung des Sehapparates zu betrachten sind. Das hat zur Folge, daß z. B. bei der Beurteilung der „Güte" von Projektions- oder Fernsehbildern die bloße, objektive photometrische Ausmessung eines wiedergegebenen Bildes keine letztgültige Aussage darüber liefert, was empfindungsmäßig gesehen wird. Um *hierüber* zu einem objektiven Urteil zu gelangen, ist es notwendig, einen Test zu entwickeln, der das Sehvermögen von Versuchspersonen quantitativ auszuwerten gestattet. Der Verfasser hat einen solchen Test angegeben, der zugleich erlaubt, das „Sehvermögen" *nach Graden* zu messen. Dieser Test besteht aus einem unter einem bestimmten Winkel gegen die Horizontale geneigten, von unten her durchleuchtbaren, etwa quadratischen Brett als Objektfläche einer Projektionseinrichtung, über das mit statistischer Verteilung Kugeln annähernd konstanter Geschwindigkeit herunterrollen. Die Kugeln werden auf einem senkrecht angeordneten Projektionsschirm in ihrem Bewegungsablauf beobachtet und müssen von der Versuchsperson mittels eines Auffängers, der längs der unteren Brettkante der Einrichtung beliebig und über eine Drehzeigerübertragungseinrichtung vom Sitze der Versuchsperson aus verschiebbar ist, weggefangen werden. Die Auffangbedingungen der Einrichtung wurden so gewählt, daß nach Abklingen des Übungserfolges, bei *voller Sichtbarkeit* der Kugeln auf ihrem Umfeld, etwa 100% wegzufangen sind. Werden daher bei unvollständiger Sichtbarkeit z. B. nur 60% Kugeln aufgefangen, dann bedeutet dies eine Fehlerzahl F von 40%. Bei genügend zahlreichen Beobachtungen unter den vorgegebenen Versuchsbedingungen läßt sich somit das von einer Versuchsperson „Gesehene" bzw. „Nichtgesehene" nach Graden durch eine Fehlerzahl F bzw. eine Erkennbarkeit $E = (100 - F)\,\%$ angeben. Die Versuche, die von meinen Doktoranden ARP und BAURMEISTER ausgeführt wurden, ergaben, daß sich das Sehvermögen des menschlichen Auges auf Grund solcher Versuche zunächst bei Schwarz-Weiß-Bildern und einer konstanten Umfeldleuchtdichte von 15 Asb durch einen geschlossenen mathematischen Ausdruck der Form

$$F = F_0 \left[1 - \frac{\Delta B/B - A}{C - A + D/(2r)^2} \right]$$

wiedergeben läßt. Darin bedeuten $2r$ den Kugeldurchmesser, F_0 und A Konstante, C und D Schwellenwerte des Auges und $\Delta B/B = (B_2 - B_1)/B_2$ den Kontrast. Das ist das Verhältnis der Differenz der Leuchtdichte der Umfeldes B_2 minus Leuchtdichte des projizierten Objektes B_1 zur Leuchtdichte des Umfeldes. Die Gleichung besagt, daß das Sehvermögen bei sehr kleinen Objekten, für die $D/(2r)^2 \gg C - A$ ist, gegeben ist durch

$$F = F_0 \left[1 - (\Delta B/B - A)\,(2r)^2/D \right]$$

und für große, für die $D/(2r)^2 \ll C - A$ gilt, durch

$$F = F_0 \left[1 - (\Delta B/B - A)/(C - A) \right]$$

d. h., für kleine Objekte ist das Sehvermögen wesentlich von dem Produkt aus $\Delta B/B \cdot (2r)^2$ abhängig, während es für große Objekte nur gegeben ist durch den Kontrast $\Delta B/B$ selber.

Die ausführliche Arbeit erscheint in der Zeitschrift für angewandte Physik.

Institut für angewandte Physik der Universität, Kiel

WERNER KROEBEL

Eingegangen am 6. Januar 1958

Zum Wärmeübergang bei Körpern mikroskopischer Dimensionen

Bei der Diskussion der Frage, wie weit sich Teilchen mikroskopischer Dimensionen (z. B. Mikroorganismen von etwa 1 μ Durchmesser) erwärmen können, wenn sie sich im Temperaturgleichgewicht mit einer Strahlung befinden, die sie absorbieren können, erwiesen sich die experimentellen Unterlagen für die Berechnung des Wärmeüberganges von solchen Teilchen an die Umgebung als lückenhaft und ergänzungsbedürftig.

Der Newtonsche Ansatz für den Wärmeübergang

$$\dot{Q} = \alpha \cdot F \cdot \Delta T$$

verknüpft die je Zeiteinheit übergehende Wärmemenge $\dot{Q}$ mit der Wärme abgebenden Fläche F und der Temperaturdifferenz ΔT zwischen dem Körper und der Umgebung. Die hier noch auftretende Wärmeübergangszahl α ist keine Stoffkonstante oder Stoffpaarkonstante, sondern eine komplizierte Funktion vieler Parameter.

NUSSELT[1]) gewann für den durch Wärmeleitung und -konvektion bewirkten Wärmeübergang im stationären, turbulenzfreien Fall aus Ähnlichkeitsbetrachtungen die Kennzahl

$$\left.\begin{aligned} Nu &\equiv d/\lambda \cdot \alpha = f\,(Gr \cdot Pr), \\ \text{wobei} \quad Gr\,Pr &= \frac{d^3 \cdot g \cdot \beta \cdot \varrho^2 \cdot c \cdot \Delta T}{\eta \cdot \lambda} \end{aligned}\right\} \qquad (1)$$

ist. (g = Erdbeschleunigung, d = charakteristische Längendimension, im folgenden Durchmesser des Drahtes, λ = Wärmeleitfähigkeit, η = dynamische Zähigkeit, ϱ = Dichte, β = Ausdehnungskoeffizient, c = spezifische Wärme, ΔT = Temperaturdifferenz zwischen Körperoberfläche und Umgebung; die Größen λ, η, ϱ, β, c beziehen sich auf die physikalischen Eigenschaften der Umgebung.)

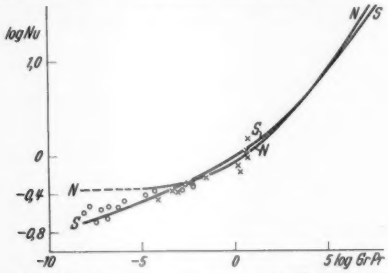


Fig. 1. Nu-Zahl für den Wärmeübergang von zylindrischen Körpern großer Länge: log $Nu = f$ (log $Gr.Pr$). N Kurvenverlauf nach NUSSELT, S nach SENFTLEBEN. × Meßpunkte verschiedener Autoren[1]),[2]). ○ Eigene Meßpunkte

Der Verlauf der Funktion f wurde von NUSSELT aus experimentellen Messungen anderer Autoren bis herab zu $Gr\,Pr = 10^{-5}$ graphisch festgelegt (Fig. 1, Kurve N) und bei kleinen $Gr\,Pr$-Werten zu $Nu = 0{,}445$ = const angenommen.

Andererseits hat neuerdings SENFTLEBEN[2]) explizit einen Ausdruck für $Nu(Gr\,Pr)$ angegeben (Fig. 1, S), der sich im Bereich von $Gr\,Pr = 10^{-8}$ bis $Gr\,Pr = 10^{-5}$ durch die Formel

$$Nu = 0{,}764 \sqrt[14]{Gr\,Pr} \qquad (2)$$

gut approximieren läßt.

Um Nu für das Gebiet $Gr\,Pr < 10^{-5}$, in dem bisher keine Meßwerte bekannt waren, zu bestimmen, wurden Wärmeübergangsmessungen an Platindrähten von 1 bis 10 μ Durchmesser, die in Wasser, Glycerin oder Tetrachlorkohlenstoff ausgespannt und elektrisch geheizt waren, angestellt. Dabei wurde die stationär zugeführte Leistung $\dot{Q}$ gemessen und die Temperatur des Drahtes aus seinem elektrischen Widerstand bestimmt. Daraus und aus den Stoffwerten der den Draht umgebenden Flüssigkeit wurde Nu und $Gr\,Pr$ berechnet und in Fig. 1 eingetragen. Der mittlere Fehler der ermittelten Werte beträgt ± 15%. Es zeigt sich, daß diese Werte durch die Senftlebensche Kurve besser dargestellt werden als durch die Nußeltschen Werte. Allerdings ist mit den Meßwerten für $Gr\,Pr < 10^{-7}$ auch $Nu = 0{,}25$ = const verträglich.

Da die Mantelfläche eines Zylinders, dessen Höhe gleich seinem Durchmesser ist, gleich der Oberfläche einer Kugel mit diesem Durchmesser ist, kann man wohl die Gleichung (2) als brauchbare Näherung zur Berechnung des Wärmeüberganges von einem kugelförmigen Teilchen verwenden, wenn der mittlere Abstand der Teilchen groß gegen ihren Durchmesser ist.

Berechnet man so die Temperaturdifferenz ΔT für Teilchen von 1 μ Durchmesser, die sich einstellt, wenn sie eine Strahlung der Intensität 0,133 W/cm² (Solarkonstante) vollständig absorbieren, so ergibt sich für das Medium Luft (20° C, 1 Atm)

$$\Delta T = 0{,}38^\circ \text{ C},$$

für das Medium Wasser

$$\Delta T = 0{,}014^\circ \text{ C}.$$

Die Messungen wurden im Rahmen einer Diplomarbeit im 1. Physikalischen Institut der Freien Universität Berlin (Direktor: Prof. Dr. H. LASSEN) unter Leitung von Dr. W. STEIN ausgeführt.

Berlin-Wilmersdorf, Wetzlarer Straße 25

WILFRIED HAUSER

Eingegangen am 4. November 1957

[1]) NUSSELT, W.: Gesundheitsing. **38**, 477, 490 (1915). — VDI-Z. **73**, 1476 (1929). — [2]) SENFTLEBEN, H.: Z. angew. Physik **10**, 361 (1951).

The Fine Structure of the Films of a Number of Shadowing Metals Observed under High Resolution Electron Microscope

Evaporated films of Cr, Pd, Au, U, Pt-Ir and Au-Pd were studied with the aid of a high resolution electron microscope in order to ascertain their suitability as shadowing metals[1]),[2]),[3]). The following are the criteria that a satisfactory shadowing metal should fulfill: (a) minimum tendency of granulation, (b) adequate contrast with the least thickness of the deposit, (c) non-migration over the surface, (d) chemical stability, (e) stability under the electron beam and (f) ease of evaporation. In the present work the above metals were studied with reference to these points.

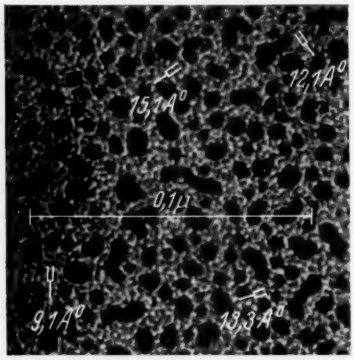


Fig. 1. Electron micrograph of the thickly deposited Pd film. 450000×

The micrographs of thin films of the above metals were taken with the Siemen's Elmiskop I. The resolution of the microscope is shown in the Fig. 1, the micrograph of a fairly thick palladium film taken with an accelerating potential of 80 kV and an electronic magnification of 90000 diameters which was subsequently enlarged optically to 450000 diameters. A number of least distances resolved are shown in the photograph by the white forks. The best resolution shown in the figure is 9·1 Å.

A theoretical estimation of contrast for palladium grains may be obtained from the equation

$$g = 1 - I/I_0 = 1 - \exp\left(-\,(N_A/A)\,\varrho\, x\, \sigma_e\right), \qquad (1)$$

where I, I_0 are the electron intensities in the image and the background respectively, A the atomic wight, N_A the number of atoms in a gm-atom, ϱ the density and x the thickness of the film and σ_e the atomic cross-section for the elastic scattering beyond the effective aperture angle ($9{\cdot}1 \times 10^{-3}$ rad). σ_e can be obtained from LENZ's scattering formula[4]).

$$\sigma_e = \frac{z^2 \lambda^2}{\pi a_H^2} \left[\frac{1}{q^2 + 1/R^2}\right], \qquad (2)$$

where a_H is the radius of the hydrogen atom, $q = 2\pi\,\Theta/\lambda$, Θ being the effective aperture angle and $R = a_H\, z^{-\frac{1}{3}}$. For palladium with 80 kV electrons $\sigma_e = 8{,}73 \times 10^{-18}$ cm².

Assuming that for the two grains separated by a distance of 9 Å and just resolved, the particle thickness is of the same order of magnitude, i.e. $x = 10$ Å, the contrast for palladium ($\varrho = 12{\cdot}2$ g/cc, $A = 106{\cdot}7$) from equation (1) is $g = 0{\cdot}06$ (6%). Thus from contrast consideration also 9 Å resolution should be easily appreciated by the eye.

Fig. 2 shows the micrographs of the different films; the name of the metal and the corresponding film thickness are given below Fig. 2 for each micrograph. These were made at an electronic magnification of 40000 diameters and subsequently enlarged to 160000 diameters. The estimated contrasts[5]) for the different thickness of metal film as obtained from LENZ's theory are included in the Table 1.

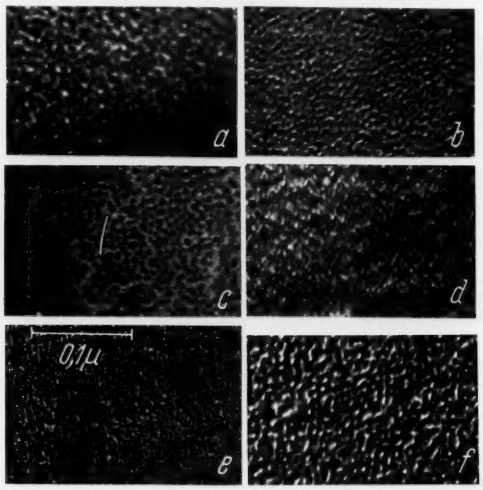


Fig. 2a—f. Electron micrographs of the metallic films. 160000×. a Cr (40 Å); b Pd (30 Å); c Au (10 Å); d U (5 Å); e Pt-Ir (8 Å); f Au-Pd (15 Å)

The average grain sizes of the films were measured directly by placing the micrographs under a low power optical microscope provided with a micrometer eye-piece. These are given in row 3 of Table 1.

The grain size data are in favour of uranium as the best shadowing metal. The contrast and other conditions are also well satisfied by the uranium film. Only in view of the difficulty of evaporation of uranium, a substitute is to be sought for routine work. In this respect, from the grain size data, palladium is to be preferred to gold. Although gold offers slightly bigger grains, it can be used for the routine purpose in view of its extreme ease of evaporation, but with a little care about the illumination during the operation of the microscope so as to avoid the agglomeration of the grains.

Table 1. *Thickness, contrast and grain size*

Metal films	Cr	Pd	Au	U	Pt-Ir	Au-Pd
Thickness (Å) . . .	40	30	10	5	8	15
Estimated contrast (%)	15	24	14	8	15	17
Average grain size (Å)	64	34	42·5	17	(30—60)	49

The author wishes to express his indebtedness to Professor N. N. DAS GUPTA and Mr. M. L. DE for their kind interest in this work.

Biophysics Division, Institute of Nuclear Physics, Calcutta-9
S. N. CHATTERJEE

Eingegangen am 2. Dezember 1957

[1]) WILLIAMS, R. C., and R. W. G. WYCKOFF: J. Appl. Phys. **15**, 712 (1944). — [2]) WILLIAMS, R. C., and R. C. BACKUS: J. Appl. Phys. **20**, 98 (1949). — [3]) DRUMMOND, D. G.: J. Roy. Microsc. Soc. **70** (III), Part I (1950). — [4]) LENZ, F.: Z. Naturforsch. **9a**, 185 (1954). [5]) SADHUKHAN, P.: Private Communication.

Low Level Low Energy Low Quantity Sample Counting in Tracer Work

A flow gas Geiger counter has been set in anticoincidence with a ring of 10 G. M. cosmic ray counters and the whole assembly has been put inside an iron castle. Radioactive samples, after spreading over round microscope cover slips pasted on round paper strips and drying, can be introduced directly within the structure of the counter successively using three platforms, and a continuous flow of Q-gas, a mixture of helium and isobutane, is maintained to avoid any air contamination. Cosmic ray counters have been constructed with copper cathodes of length 8 inches, diameter 1·5 inches and tungsten anodes of diameter 0·004 inch in glass envelopes, and filled at a pressure of 10 cm. Hg with a mixture of 90% argon and 10% petroleum ether. The iron castle is made of 2 inches thick mild steel walls, the roof being 6 inches, with an inside lining of 3/16 inch thick aluminium sheet. The anticoincidence circuit for the purpose has been designed and constructed using two 12 AT 7 and one 6 AS 6 tubes.

The flow counter gives a background of 31 cpm. in the room, 10·5 cpm. inside the castle and finally 3·3 cpm. with the anti-coincidence ring. The fluctuation of the background count is very low, less than $\pm 0{\cdot}1$ cpm. corresponding to a run for half an hour, and slightly varies for the three platforms and increases when plane sample planchets are introduced. Considering all these factors, the set up may be said to act virtually as a windowless G. M. counter with a background of $3{\cdot}4 \pm 0{\cdot}1$ cpm. The absence of any window makes it efficient for the detection of nuclides emitting α, weak β or X-radiations. It can conveniently be applied for tracer works with carbon-14, sulphur-35, iron-55 etc. The reduction of the background count further allows low level radioactive measurements. The arrangement is also useful when the available sample quantity is extremely small which is normally the case with small animals like rats etc. Liquid samples from 0·02 to 0·25 ml. on round microscope cover slips, dried under infra-red lamp, have been found convenient for radioactive measurements.

The apparatus has been used in biological tracer experiments using very low doses of sulphur-35, iron-55 and iodine-131. The set up is capable of detecting very low content of radioisotopes in samples, for example, 1 $\mu\mu$c of iodine-131 in a thin film of plasma gives 1·2 counts above the background of $3{\cdot}4 \pm 0{\cdot}1$ cpm. This has helped the author in the determination of human blood volume of normal subjects of average body weight of 50 kg. using 1 μc of iodine-131 tagged human serum albumin against a dose of 10 to 20 μc[1]),[2]) as generally used. Extensive work on thyroid functional test based on saliva and protein bound iodine activity ratio[3]) has been done using 1 μc dose of iodine-131, against 10 to 100 μc as the conventional tracer dose. Only 0·5 μc of iron-55 has been used in differential diagnosis of haematological disorders by studying plasma clearance rate. Effective radiation dose remains much below than the use of iron-59 by other workers[4]). Similar type of work has also been done using 1 μc dose of sulphur-35. This shows that radiaoctive doses for some of the clinical diagnosis can be reduced to a great extent and results can be obtained to a satisfactory degree of accuracy. With the progress of the use of radioisotopes in medicine, the same patient may be a victim for diagnosis with radioisotopes several times in his life. So the use of very low doses of isotopes should be advocated to lower down the level of hazard.

I wish to thank Prof. B. D. NAG CHAUDHURI for his continued interest and valuable discussions, and the Department of Atomic Energy, Government of India, for awarding a research fellowship.

Institute of Nuclear Physics, Calcutta.
FAZLE HOSAIN

Eingegangen am 28. Dezember 1957

[1]) CRISPELL, K. R., B. PORTER and R. T. NIESET: J. Clin. Invest. **29**, 513 (1950). — [2]) ZIPF, R. E., J. M. WEBBER and G. R. GROVE: J. Lab. Clin. Med. **45**, 800 (1955). — [3]) JAIMET, C. H., and H. G. THODE: Geneva Conference (1955) Paper, No. P/9. — [4]) HORST, W., and H. V. MEYER: Medicamundi **2**, 70 (1956).

Über eine Vereinfachung der Prismenmethode zur Bestimmung des Brechungsindex für Röntgenlicht

In der Literatur[1a]),[2]) sind mehrere Methoden zur Bestimmung des Brechungsindex für Röntgenlicht angegeben, so das Verfahren der Bestimmung aus den Abweichungen vom Braggschen Gesetz, die Methode der asymmetrischen Reflexion am Kristallgitter, die Prismenmethode und die Bestimmung aus dem Grenzwinkel der Totalreflexion. Die Messungen hierzu erfordern hohe Präzision, und neben diffiziler Justierarbeit ist ein erheblicher experimenteller Aufwand nötig.

Im folgenden wird eine Anordnung beschrieben, die eine starke Vereinfachung der Prismenmethode darstellt. Diese Vereinfachung wird dadurch möglich, daß an Stelle der üblich

verwendeten technischen Röntgenröhre mit Spaltkollimator — der effektive Fokus ist dabei strichförmig — eine Mikrofokusröntgenröhre mit Membranantikathode, wie sie etwa zur Röntgenschattenmikroskopie benutzt wird[1b]), tritt. Die zulässige spezifische Belastung einer Mikrofokusröntgenröhre[3]) mit einem thermischen Fokusdurchmesser von etwa 1 μ liegt um mehrere Größenordnungen über der von technischen Röntgenröhren, so daß man bei gleichen Werten für Kollimatorspaltbreite und Fokusdurchmesser vergleichbare Strahlungsstärken der effektiven Röntgenlichtquelle und damit vergleichbare Belichtungszeiten erhält. Die zum Betrieb der Mikrofokusröntgenröhre erforderliche Hochspannungsleistung liegt jedoch bei 1 Watt, sie ist also um den Faktor 100 bis 1000 geringer als die Leistungsaufnahme einer technischen Röntgenröhre.

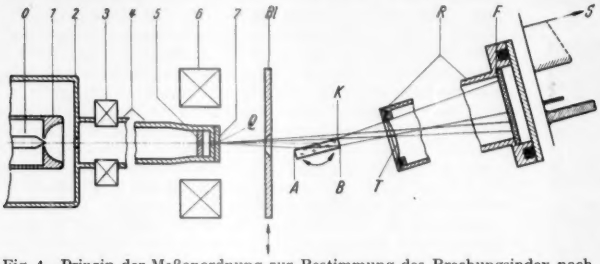


Fig. 1. Prinzip der Meßanordnung zur Bestimmung des Brechungsindex nach der Prismenmethode. Q Röntgenlichtquelle (Brennfleck der Mikrofokusröntgenröhre). Bl Bleiblende. AKB Probe mit brechender Kante K. R, T Evakuierbares Rohr mit Cellophanfenster. F Film oder Leuchtschirm. S Schwärzungsverlauf auf dem Film. *0*—*7* Mikrofokusröntgenröhre mit *0* Haarnadelkathode, *1* Wehneltzylinder, *2* Anode, *3* Strahlablenksystem, *4* Anodenrohr, *5* Aperturblende, *6* Magnetlinse, *7* Membranantikathode

Die Fig. 1 zeigt das Prinzip der Meßanordnung. Die von der Röntgenlichtquelle Q, deren Fokusdurchmesser zu etwa 3 μ gewählt ist, ausgehenden divergenten Strahlen fallen streifend auf die zu untersuchende, an der Oberfläche AKB polierte Probe, die sowohl kristallin als auch amorph sein kann. Die Probe ist hier ein Quader von 1,0 × 1,0 × 0,3 cm³, sie kann jedoch wesentlich kleiner gewählt werden. Der brechende Winkel AKB ist also ein rechter. Die nahe der brechenden Kante K im Abstand ξ (vgl. Fig. 2) auftreffenden Strahlen durchlaufen nach ihrer Brechung den Weg in der Probe ohne wesentliche Schwächung und markieren sich auf dem Film spektral zerlegt. Von der brechenden Kante weiter entfernt auftreffende Strahlen werden jedoch in zunehmendem Maße beim Durchlaufen der Probe geschwächt, so daß sie im Gegensatz zu kantennahen Strahlen keine meßbare Schwärzung verursachen. Es tritt somit eine vom Schwächungskoeffizienten der Probe abhängige effektive Seitenlänge des Prismas auf, die im vorliegenden Fall unter der Annahme einer Begrenzung bei Schwächung der Strahlintensität auf 10^{-2} etwa 0,3 mm [dieser Wert entspricht etwa dem maximalen ξ in Formel (1)], mithin in der Projektion etwa 3 μ beträgt. Die Probe ist an eine Halterung gekittet, die neben Grobverstellungen nur eine Feinverstellung, nämlich die Winkelverstellung, besitzt. Die brechende Kante K wird dem Fokus Q, der bei der vorliegenden Versuchsanordnung auf einer Membranantikathode aus Kupfer liegt, auf etwa 2 cm (in guter Näherung gleich Abstand a in Fig. 2) genähert. Eine einfache Kantenblende Bl, die sich parallel zur brechenden Kante zwischen Probe und Fokus befindet, deckt die sonst an der Probe vorbeilaufenden Strahlen ab. Hinter der Probe befindet sich zur Vermeidung der Luftabsorption ein evakuierbares Rohr R von etwa 1 m Länge, das an seinem Ende (im Abstand b von der brechenden Kante, vgl. Fig. 2) den Film F oder einen Leuchtschirm trägt. Als Eintrittsfenster T dient eine 30 μ dicke, rot gefärbte Cellophanfolie. Bei Verwendung von unsensibilisiertem Film können somit die Aufnahmen bei Lampenlicht gemacht werden. Die Justierung der Anordnung wird visuell unter Leuchtschirmbeobachtung in wenigen Minuten vorgenommen. Hier zeigt sich besonders der Vorteil der Verwendung eines Mikrofokus: Im divergenten Röntgenlicht kann die Projektion der Kantenblende etwa 100fach vergrößert, die der brechenden Kante etwa 50fach vergrößert beobachtet werden. Die richtige Winkellage der Probe wird durch Beobachtung der an der Oberfläche reflektierten Strahlen gewonnen.

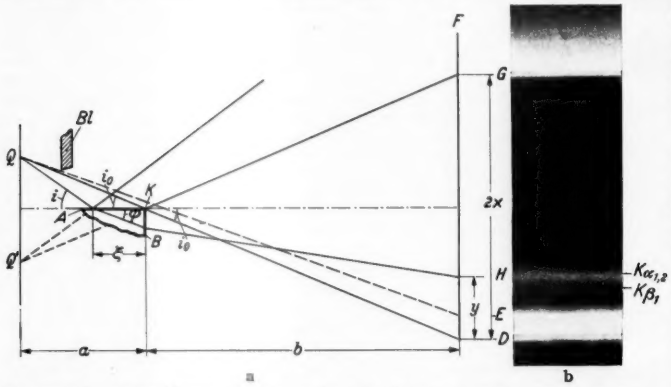


Fig. 2a u. b. a) Strahlengang bei Anwendung der Prismenmethode mit divergentem Röntgenlicht. Q und Q' Mikroröntgenlichtquelle bzw. ihr Spiegelbild, AKB Probe, K brechende Kante, F Filmebene, a Abstand brechende Kante—Brennfleckebene QQ', b Abstand brechende Kante—Filmebene, $2x$ Abstand der Projektionen D und G der brechenden Kante, y Abstand des gebrochenen Strahles H von der Projektion D der brechenden Kante im direkten Röntgenlicht, ξ Abstand von der brechenden Kante eines unter dem Glanzwinkel i auf die Probe fallenden Strahles, der mit dem Glanzwinkel φ gebrochen wird, i_0 Glanzwinkel des an der brechenden Kante K auftreffenden Strahles, E Projektion der abschattenden Bleiblende Bl. — b) Prismenspektrogramm des in einer 14 μ dicken Membranantikathode aus Kupfer erzeugten Röntgenlichtes. Die Kupferlinien $K_{\alpha_{1,2}}$ und K_{β_1} sind deutlich getrennt wahrzunehmen. Zwischen D und E markieren sich die an der Probe vorbeigehenden Röntgenstrahlen, oberhalb von G die an der Probe reflektierten Strahlen. Prisma: Bor-Kron-Glas BK 7, Anodenspannung: 38 kV, Emissionsstrom: 25 μA, Belichtungszeit: 30 min

Die Fig. 2 zeigt neben dem Strahlengang ein mit der beschriebenen Anordnung gewonnenes Prismenspektrogramm. Das Prismenmaterial ist ein Bor-Kron-Glas BK 7. Man sieht die Linien $K_{\alpha_{1,2}}$ und K_{β_1} des Kupfers. Aus den weiterhin markierten Strahlen — den an der brechenden Kante vorbeigehenden Strahlen und den an der Probe reflektierten Strahlen — lassen sich Einfalls- und Brechungsglanzwinkel i bzw. φ und damit die Brechungsindizes des Glases für die beiden Kupferlinien berechnen. Der Brechungsindex n liegt für Röntgenlicht sehr nahe bei 1; er wird daher üblicherweise geschrieben $n = 1 - \delta$, wobei δ das Dekrement des Brechungsindex genannt wird (für Zahlenwerte von δ vgl. z. B. Tabelle 1).

Das Brechungsgesetz lautet in der für Röntgenlicht streifenden Einfalls gültigen Näherung

$$2\delta = i^2 - \varphi^2. \qquad (1)$$

Drückt man die Winkel durch die Meßgrößen aus (vgl. Strahlengang in Fig. 2a), so erhält man für das 90°-Prisma bei Benutzung unter streifendem Einfall

$$i = \frac{a \cdot x}{b \cdot (a - \xi)} \text{ und } \varphi = \frac{x - y}{(1 - \delta) \cdot b + \xi}. \qquad (2)$$

In der Rechnung sind sin und tg durch den Bogen ersetzt. Der Faktor $(1 - \delta)$ in dem Ausdruck für φ trägt der Brechung an der Austrittsfläche Rechnung. Die Größen a (Abstand brechende Kante — Brennfleckebene), b (Abstand Filmebene — brechende Kante), x (halber Abstand der Projektionen der brechenden Kante) und y (Abstand des gebrochenen Strahles von der Projektion der brechenden Kante im direkten Röntgenlicht) sind meßbar. Für die Größe ξ, die den Abstand des auftreffenden Strahles von der brechenden Kante angibt, ist ein dem gemessenen Schwerpunkt der Spektrallinie entsprechender Wert einzuführen. In erster Näherung kann ξ gleich Null gesetzt werden. Dies entspricht der Annahme, daß nur die unmittelbar an der Kante gebrochenen Strahlen eine meßbare Schwärzung liefern. Zweckmäßig wählt man a und b jedoch so, daß der durch Vernachlässigung des endlichen ξ hervorgerufene Fehler unter eine vorgegebene Grenze sinkt.

Die Auswertung des in Fig. 2 wiedergegebenen Spektrogramms liefert die in Tabelle 1 angeführten Werte für δ und δ/λ^2 des Bor-Kron-Glases BK 7 von Schott u. Gen., Mainz.

Tabelle 1. *Dekrement δ des Brechungsindex und die Größe δ/λ^2 des Bor-Kron-Glases BK 7 mit der Dichte 2,51 g·cm⁻³ für Cu-Eigenstrahlung*

	λ [Å]	$\delta \cdot 10^6$	$\delta/\lambda^2 \cdot 10^6$ [Å^{-2}]	Fehler
Cu $K_{\alpha_{1,2}}$	1,538	8,07	3,41	± 1 %
Cu K_{β_1}	1,389	6,54	3,39	

Soweit ein Vergleich mit früher gemessenen Werten möglich ist — nur in Einzelfällen ist die Glassorte genau angegeben[4]) — liegt gute Übereinstimmung vor.

Die erzielte Meßgenauigkeit von 1% ist durch die geometrische Anordnung und die Brennfleckgröße bedingt. Es scheint möglich, die Genauigkeit auf einige Promille zu steigern. Alle Maßnahmen hierzu führen jedoch bei photographischer Registrierung zu längeren Belichtungszeiten.

Für die Ermöglichung dieser Arbeit und für fördernde Kritik sind wir Herrn Prof. Dr. H. Lassen zu großem Dank verpflichtet.

I. Physikalisches Institut der freien Universität Berlin, Berlin-Dahlem

Wolfgang Hink und Wolfgang Petzold

Eingegangen am 23. November 1957.

[1]) Handbuch der Physik, Bd. XXX, a) S. 138ff.; b) S. 315ff. Berlin-Göttingen-Heidelberg: Springer 1957. — [2]) Siegbahn, M.: Spektroskopie der Röntgenstrahlen, 2. Aufl., Berlin: Springer 1931. — [3]) Cosslett, V. E.: Proc. Phys. Soc. [London] B 65, 782 (1952). — [4]) Nähring, E.: Physik. Z. 31, 401 (1930).

Oberflächendiffusion an energetisch homogenen und heterogenen Adsorbentien

Untersuchungen der Oberflächenbeweglichkeit physikalisch adsorbierter Molekeln in porösen Medien haben ergeben[1]), daß es sich um Diffusionsvorgänge mit erheblicher Aktivierungsenergie handelt. Es interessiert daher das Verhalten solcher Adsorbentien, die energetisch weitgehend homogen sind. Hierbei bleibt die isostere Adsorptionswärme (ΔH) mit zunehmender Oberflächenbelegung (Θ) zunächst konstant

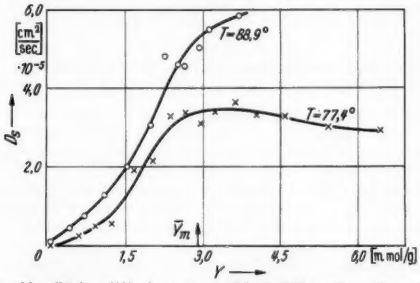


Fig. 1. Oberflächendiffusion: Argon/Linde Silica. Formling: Porosität $\varepsilon = 0{,}55$, Länge $L = 0{,}85$ cm, Querschnitt $A = 0{,}378$ cm², beiderseitig offen

und durchläuft infolge lateraler Wechselwirkungen der adsorbierten Molekeln bei Θ etwa 0,9 ein Maximum. Ein solches Adsorbens ist beispielsweise Spheron 6 (2700°)[2]) (graphitisierter Kohlenstoff, 84 m²/g), an dem kürzlich Ross und Good[3]) aus Durchströmungsversuchen mit Preßlingen die Oberflächendiffusion von n-Butan bei 303 und 315° K untersucht haben. Nachdem der eine von uns mit Fourie[4]) aus Messungen von Adsorptionsgeschwindigkeiten Oberflächendiffusionskoeffizienten von Argon an Linde Silica (300 m²/g) ermittelt hatte (Fig. 1), wurde nach der gleichen Methode die Diffusion von Stickstoff an Spheron 6 (2700°) bei 77,4 und 90,2° K untersucht. In Fig. 2 sind die gemessenen[5]), effektiven Diffusionskoeffizienten (D_e) und die daraus berechneten[1]) Oberflächendiffusionskoeffizienten (D_s) dargestellt.

Vergleicht man für $\Theta \approx 1$ und $T/T_s \approx 1$ (T = Meßtemperatur, T_s = Siedepunkt) die bisher in der Literatur angegebenen Oberflächendiffusionskoeffizienten[4]),[1]), so ergibt sich an heterogenen Adsorbentien (Abfall von ΔH mit Θ) D_s übereinstimmend für verschiedene Adsorbate zu etwa $5 \cdot 10^{-5}$ cm²/sec. Demgegenüber ist D_s sowohl für Butan als auch Stickstoff an Spheron 6 (2700°) mehr als 10mal größer. Im Bereich der Monoschicht steigt D_s mit Θ an und durchläuft bei den bisher untersuchten Systemen bei $\Theta \approx 1$ ein flaches Maximum (z. B. Fig. 1). Dies gilt auch für die Diffusion von Butan an Spheron 6 (2700°) bei Zimmertemperatur, während im Fall der kleineren Stickstoffmolekel und bei tiefen Temperaturen ein auffallend steiles Maximum beobachtet wird (Fig. 2). Der stufenweise Aufbau von Adsorptionsschichten an homogenen Adsorbentien macht sich also ebenso wie bei den Adsorptionsisothermen[6]) auch bei der Oberflächendiffusion bemerkbar.

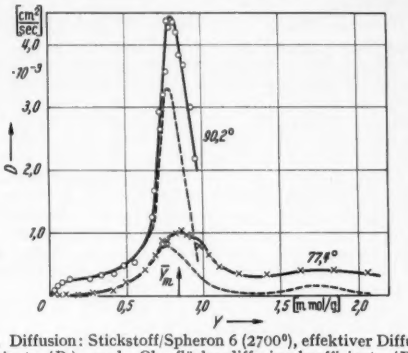


Fig. 2. Diffusion: Stickstoff/Spheron 6 (2700°), effektiver Diffusionskoeffizient (D_e) und Oberflächendiffusionskoeffizient (D_s gestrichelt). Formling I: $\varepsilon = 0{,}46$, $L = 1{,}81$ cm, $A = 0{,}807$ cm², einseitig offen; Formling II (Messungen $\Theta < 0{,}5$): $\varepsilon = 0{,}49$, $L = 1{,}46$ cm, $A = 0{,}807$ cm², beiderseitig offen

Die Aktivierungsenergie (ΔE^*) fällt bei Ar/Linde Silica bis $\Theta \approx 0{,}3$ steil ab ($D_s < 10^{-6}$ cm²/sec) und verläuft dann bis $\Theta \approx 1$ nahezu konstant bei etwa $^1/_3$ der jeweiligen Adsorptionswärme. Demgegenüber durchläuft ΔE^* beim N_2/Spheron 6 (2700°) ein Maximum in der Gegend der vollbesetzten Monoschicht; für $\Theta = 0{,}8$, 0,9 und 1,1: $\Delta E^* = 1100$, 3100 (max), 1900; $\Delta H = 2700$, 2900 (max), 1700 cal/Mol.

In Übereinstimmung mit Ross und Good ergibt sich der gleichzeitige Anstieg von D_s und ΔE^* dadurch, daß der Einfluß der Aktivierungsenergie durch einen gleichzeitigen Anstieg der *Aktivierungs*entropie (ΔS^*) überkompensiert wird. ΔS^* steigt bis zur vollständig besetzten Monoschicht an entsprechend dem Abfall der molaren integralen *Adsorptions*entropie[7]). Daß nach Auffüllung der Monoschicht trotz der Abnahme der Aktivierungsenergie D_s wieder kleiner wird, dürfte ebenfalls auf der gleichzeitigen Abnahme von ΔS^* zurückzuführen sein.

Es wurde gefunden, daß die integrale Adsorptionsentropie für N_2/Spehron 6 (2700°) zwar mit dem Modell der beweglichen Adsorption (zweidimensionales reales Gas)[8]) im Einklang steht, die beobachtete große Aktivierungsenergie bei der Diffusion spricht jedoch gegen diesen Mechanismus. Allerdings treten beim Zusammenpressen der weitgehend homogenen Adsorbensteilchen zwangsläufig Stellen höherer Adsorptionsenergie auf, an denen Platzwechsel nur mit erheblicher Aktivierungsenergie erfolgen kann, während an den Graphitflächen bei niedriger Belegungsdichte Diffusion mit geringerer Aktivierungsenergie möglich ist. Bei größerer Oberflächenbelegung ist es denkbar, daß ein grundsätzlich anderer Transportmechanismus vorliegt, bei dem eine Strömung des zusammenhängenden Adsorptionsfilms erfolgt.

Nach Abschluß der Untersuchungen unter Einbeziehung der Edelgase werden wir an anderer Stelle ausführlich veröffentlichen.

Institut für Physikalische Chemie, Universität Bonn

R. A. W. Haul und R. Peerbooms

Eingegangen am 23. Dezember 1957

[1]) Vgl. Untersuchungen von Barrer, Carman, Haul, Wicke u. Mitarb. [Lit. bei [3])] u. P. C. Carman: Flow of gases through porous media. London 1956. — [2]) Freundlicherweise überlassen von Messrs. Godfrey L. Cabot Inc., Boston, Mass., USA; Polley, M. H., W. D. Schaeffer u. W. K. Smith: J. Physic. Chem. 57, 469 (1953). — [3]) Ross, I. W., u. R. I. Good: J. Physic. Chem. 60, 1167 (1956). — [4]) Fourie, I. Th.: M. Sc. Thesis, Univ. Pretoria, 1953. — [5]) Haul, R. A. W., u. F. R. L. Schöning: Naturwiss. 40,

507 (1953). — CARMAN, P. C., u. R. A. W. HAUL: Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A, 222, 109 (1954). — [6]) ROSS, S., u. W. WINKLER: J. Coll. Sci. 10, 319, 330 (1955). — [7]) JOYNER, L. I., u. P. H. EMMETT: J. Amer. Chem. Soc. 70, 2353 (1948). — [8]) GARDEN, L. A., u. G. L. KINGTON: Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A, 234, 24 (1956). — BOER, I. H. DE, u. S. KRUYER: Proc. Kon. nederl. Akad. Wetensch. B 56, 67 (1953).

Über die Auswertung papierelektrophoretischer Untersuchungen

In der folgenden Arbeit wird die Abhängigkeit zwischen der Eiweißmenge pro Flächeneinheit Filterpapier und dem Lichtabsorptionswert untersucht, um die Gültigkeit der direkt-photometrischen Auswertemethode für Papierelektrophorese[1]) zu überprüfen.

Versuchsanordnung. Auf einen mit Pufferlösung (Veronal-Veronalnatrium, p_H 8,6) getränkten Papierstreifen (Schleicher-Schüll-Papier 2043 b) wurden bekannte Mengen von Humanalbumin (Merck-Darmstadt) in wäßriger Aufschwemmung (jeweils 30 mm³) aufgetropft. Zur Anfärbung der Eiweiße arbeiteten wir mit einer gesättigten Lösung von Amido-Schwarz 10 B in einem Gemisch von Methanol und Eisessig (9:1, vol.). Nachdem der Streifen in der üblichen Weise entfärbt, getrocknet und transparent gemacht worden war, bestimmten wir photometrisch (Zeiß-Extinktionsschreiber II) die jeweiligen Absorptionswerte unter Berücksichtigung der Kreisform der Flecken[2]), deren maximaler Durchmesser 2,5 cm nicht überschritt. Infolge dieser Anordnung waren die Flecken kleiner als die Länge des Photometerspaltes, so daß wir mit Formel (1) ihre Absorptionswerte errechnen konnten.

$$-\alpha d = \ln\left[\frac{a}{2r}\left(\frac{I_m}{I_0} - 1\right) + 1\right]. \qquad (1)$$

Es bedeuten I_m die Intensität des austretenden Lichtes im Zentrum des jeweiligen Fleckens, I_0 die Intensität des einfallenden Lichtes, α den Absorptionskoeffizienten, d die Schichtdicke, r den Radius des Fleckens und a die Spaltlänge am Photometer. Gl. (1) fordert außerdem, daß die Proteine homogen auf der kreisförmigen Fläche verteilt sind. Fig. 1 zeigt die Photometerkurve eines Flekkens. Die Messung wurde bei homogen ausgeleuchtetem Lichtspalt durchgeführt (Experimentalkurve *a*). Die aus rein geometrischen Betrachtungen konstruierte „theoretische Kurve" *b* zeigte uns eine brauchbare Übereinstimmung mit der experimentellen. Der errechnete Fehler betrug ± 17%.

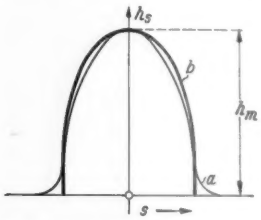


Fig. 1. Schreiberausschlag h_s als Funktion der Entfernung s des Spaltes vom Mittelpunkt 0 des Fleckes. *a* Experimentelle; *b* theoretische Kurve

Zur Auswertung der Gleichung (1) benutzten wir aus Fig. 1 den Maximalwert h_m, der proportional der austretenden relativen Lichtintensität ist. Den Proportionalitätsfaktor zwischen der relativen Lichtintensität des Vergleichsphotometers und der Schreiberanzeige ermittelten wir, indem wir den Lichtspalt zur Hälfte abdeckten. Zu dieser Lichtintensitätsminderung gehört ein Ausschlag h, der in unserem Fall 3,0 cm betrug. Daraus errechnet sich der Logarithmus der relativen Lichtintensität für einen beliebigen Ausschlag h_m zu:

$$\ln\frac{I_m}{I_0} = -\frac{h_m}{h}\cdot\ln 2. \qquad (2)$$

Nach dem beschriebenen Verfahren berechneten wir die αd-Werte von 35 Farbflecken verschiedener Eiweißgehalte E und stellten sie in Fig. 2 graphisch dar. Der theoretisch zu erwartende Maximalfehler beträgt rund ± 15%. Die Meßpunkte liegen mit ausreichender Genauigkeit auf 2 Geraden I und II, die sich bei etwa $E = 54\ \gamma/\text{cm}^2$ schneiden. Die Gerade II verläuft fast horizontal und kann zur Bestimmung des Eiweißgehaltes nicht verwendet werden.

Aus dem ermittelten Grenzwert von $54\ \gamma/\text{cm}^2$ errechnet sich ein Grenzausschlag für unsere Versuchsanordnung von 6,3 cm. Für die Praxis folgt daraus, daß die aufgetragene Blutserummenge zur elektrophoretischen Trennung unter den üblichen Bedingungen [spannungsstabilisiert z. B. 110 V oder stromstabilisiert[3])] bei 3 bis 4 cm Streifenbreite und etwa 10 bis 11 cm Pherogrammlänge zur photometrischen Auswertung im Papier 7 bis 10 mm³ nicht überschreiten sollte. Versuche über den Einfluß der Papierstärke auf die maximale Grenzkonzentration werden noch durchgeführt.

Die Gleichung der Geraden I läßt sich in der Form

$$\alpha d = n + k\cdot E \qquad (3)$$

schreiben. Dabei können die Werte von n und k aus der Fig. 2 entnommen werden. Ist Γ die Eiweißmenge des aufgetragenen Serums, sind B die Breite des Serumstreifens und L die Länge

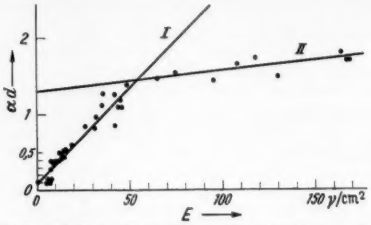


Fig. 2. Abhängigkeit der Werte αd von der Eiweißmenge je Flächeneinheit (E)

des Pherogramms (Entfernung zwischen Albumin und γ-Globulin), so ist $E = \Gamma/LB$. Damit folgt aus (3)

$$\Gamma = \alpha d\, BL/k - n\, BL/k. \qquad (4a)$$

Ist P die Fläche der Photometerkurve, so nimmt (4a) die Gestalt an

$$\Gamma = \frac{B}{k}\left[\frac{P}{h}\ln 2 - L\,n\right]. \qquad (4b)$$

Die bisher mit einigen Normalseren durchgeführte Arbeitsweise ergab innerhalb der Fehlerbreite Übereinstimmung mit den bei diesen Seren gefundenen Gesamteiweißgehalten nach KJELDAHL. Unsere Versuche sind jedoch noch nicht abgeschlossen.

Physikalisches Institut der Universität, Saarbrücken (*Professor Dr.* R. GUILLIEN), *und Staatliches Institut für Hygiene und Infektionskrankheiten, Chemische Abteilung, Saarbrücken* (*Professor Dr.* W. ULRICH)

W. CROON und H. CROON

Eingegangen am 2. Januar 1958

[1]) GRASSMANN, W., u. K. HANNIG: Klin. Wschr. 1954, 838. — [2]) GUILLIEN, R., u. G. HERMANN: Naturforsch. 10b, 207 (1955). — [3]) CROON, W., u. H. CROON: Naturwiss. 42, 439 (1955). —

Eine Kombinationsmöglichkeit von Papierelektrophorese und Papierchromatographie zur Trennung von Aminosäuren

Für die quantitative Bestimmung der essentiellen Aminosäuren zur Berechnung der biologischen Eiweißwertigkeit ist die zweidimensionale Papierchromatographie unter anderem wegen der großen „Wanderungsverluste" durch die eindimensionale Methode abgelöst worden. Eine vollständige Auftrennung der Aminosäuren kann dabei durch verschiedene Phasensysteme oder durch eine elektrophoretische Vortrennung erreicht werden. Diese Vortrennung kann nach GRASSMANN und Mitarbeitern[2]) kontinuierlich oder nach WIELAND[6]) diskontinuierlich geschehen. Bei dem letzteren Verfahren können die einzelnen Fraktionen anschließend eluiert oder direkt auf das Papierchromatogramm aufgeklemmt oder angenäht werden.

Für Serienbestimmungen wäre es wünschenswert, die lebensnotwendigen Aminosäuren auf einem Bogen Papier mit einem Lösungsmittel bei einem Minimum an „Wanderungsverlusten" zu trennen. Es wurde deshalb versucht, die Papierelektrophorese mit der Papierchromatographie zu kombinieren. Da es sich gezeigt hat, daß die Aminosäureverluste bei der elektrophoretischen Wanderung unter 1% liegen, kann von diesem Gesichtspunkt aus die gesamte Methode als eindimensional betrachtet werden. KICKHÖFEN und WESTPHAL[4]) haben die Elektrophorese mit einer Spannung von 2800 V und KOLOUŠEK[3]) mit 1200 bis 1400 V durchgeführt. Es ist aber möglich, mit einer Spannung von 220 V eine Auftrennung in die neutralen, sauren und basischen Fraktionen zu erhalten.

Für die Auftrennung der essentiellen Aminosäuren wurde deshalb folgender Arbeitsgang ausgearbeitet: In einer Elektrophoreseapparatur (65 × 30 cm) wird ein mit einem Essigsäure-Pyridin-Wasser-Puffer (25:15:960) getränkter Papierbogen

(2043b der Firma Schleicher & Schüll) und ein Kontrollstreifen eingespannt und auf beide Papiere die gleiche Menge Hydrolysat aufgetropft. Die Elektrophorese wird 15 Std bei 220 V durchgeführt und anschließend derKontrollstreifen mit Ninhydrin entwickelt. Bei guter Trennung der Aminosäurefraktionen wird der Bogen nach dem Trocknen dreimal absteigend senkrecht zur elektrophoretischen Wanderungsrichtung mit einem Gemisch aus n-Butanol-Essigsäure-Wasser (4:1:5) chromatographiert. Dabei werden alle Aminosäuren außer Glycin/Serin und den Leucinen getrennt (Fig. 1), letztere lassen sich mit einem Gemisch aus Pyridin-Amylalkohol (1:1), das mit einem Phosphat-Puffer vom p_H 6,2 abgesättigt ist, in die Isomere auftrennen.

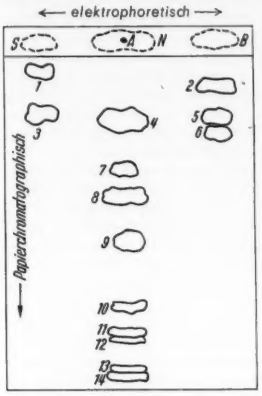


Fig. 1. Trennung der Aminosäuren. Waagerecht: elektrophoretische, senkrecht: papierchromatographische Trennung. *A* Auftropfpunkt; *S* saure, *N* neutrale, *B* basische Aminosäurefraktion. *1* Asparaginsäure; *2* Lysin; *3* Glutaminsäure; *4* Serin + Glycin; *5* Histidin; *6* Arginin; *7* Threonin; *8* Alanin; *9* Prolin; *10* Tyrosin; *11* Valin; *12* Methoinin; *13* Phenylalanin; *14* Leucine

Für Serienbestimmungen empfiehlt es sich, gleichzeitig mehrere Elektrophoresen zu benutzen, um durch wechselnde Konzentrationen des Hydrolysates in den einzelnen Kammern alle Aminosäuren in der für die quantitative Auswertung notwendigen Menge zu erhalten. Da die Lage der einzelnen Fraktionen durch den Kontrollstreifen bekannt ist, kann zur Verbesserung des Trenneffektes nach MATTHIAS[5]) eine entsprechende 2 mm breite Brücke eingeschnitten werden. Diese Methode hat sich bei der Bestimmung von Aminosäuren in Futtermitteln bewährt[1]).

Institut für Tierernährung der Martin-Luther-Universität, Halle (Direktor Prof. Dr. A. COLUMBUS)

JOACHIM WAGNER

Eingegangen am 18. Dezember 1957

[1]) COLUMBUS, A., G. GEEBHARDT u. J. WAGNER: Z. Tierernähr., Futtermittelkunde **1958** (im Druck). — [2]) GRASSMANN, W., K. HANNIG u. M. PLÖCKL: Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. **299**, 258 (1955). — [3]) KOLOUŠEK, I.: Naturwiss. **44**, 398 (1957). — [4]) KICKHÖFEN, B., u. D. WESTPHAL: Z. Naturforsch. **7b**, 659 (1952). — [5]) MATTHIAS, W.: Züchter **24**, 313 (1954). — [6]) WIELAND, TH.: Naturwiss. **35**, 29 (1948).

Lipoprotein Pattern in the Course of Shwartzman Phenomenon

The Shwartzman phenomenon was elicited in rabbits in the usual way by a culture filtrate of bacterium coli. The sera of rabbits was examined by means of paper electrophoresis at five different intervals of time (Fig. 1 to 5). So just before the skin preparation, previous to the intravenous challenging injection, and following that 6, 24, 48 hours later. The strips (20 hours running, 180 V, 10 mA) were stained with Sudan black.

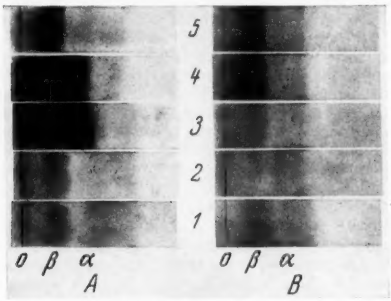


Fig. 1 A and B. A: Sudan black stained lipoprotein pattern in the course of Shwartzman phenomenon. — B: The same after protamine sulphate administration. Time intervals 1—5 in A and B are identical (see text)

According to the uniform findings of our experiments, in the course of Shwartzman phenomenon the beta lipoprotein fraction increases and its anodic mobility accelerates (Fig. 1 A). The enhanced beta lipoprotein migration was particularly pronounced between the 6th and 24th hours after the eliciting injection (Fig. 1 A 3, 4), whilst 48 hours later the beta fraction migrated back again to its original position. A direct correlation was observed in our experiments between the migration rate and quantitative increase of the beta lipoprotein fraction on the one hand, and the intensity of Shwartzman reaction on the other. Neither the skin preparation nor the eliciting injection administered alone causes the effect described above.

In spite of the rather intensifying effect of protamine on the course of Shwartzman phenomenon, changes in the lipoprotein migration could be completely inhibited by the intravenous administration of repeated protamine sulphate doses (3 to 3 mg/kg body weight) i.e. 30 min before, 2 and 4 hours after the challenging injection (Fig. 1 B). The shift in the lipoprotein pattern during the Shwartzman phenomenon is therefore presumably due to an increased endogenous heparin production. Since according to the litterary data intravenous heparin alleviates or even inhibits Shwartzman phenomenon[1]) the increased production of endogenous heparin in the course of that might play an important rôle in the defence mechanism of the organism.

Institute of Pharmacology

TIBOR G. KOVÁTS and ANDREW REÖK

Institute of Pathophysiology, Medical University, Szeged, Hungary

STEPHEN KARÁDY

Eingegangen am 7. Oktober 1957

[1]) GOOD, A. R., and L. THOMAS: J. Exp. Med. **97**, 871 (1953).

Das Verhalten von Pankreasribonuclease gegen 1-1′- und 1-2′-Diglyceromonophosphat

Es wurde untersucht, ob 1-1′- und 1-2′-Diglyceromonophosphat (DGP)[1]) geeignete Substrate für die Pankreasribonuclease darstellen. Eventuelle Spaltprodukte würden 1- oder 2-glycerophosphat und Glycerin sein. Daraus folgen die möglichen Untersuchungsmethoden: 1. Vergleichung des totalen Perjodatverbrauches vor und nach der Enzymeinwirkung. — 2. Titration der sekundären Phosphatgruppen. — 3. Bestimmung der eventuell aus Glycerin entstandenen HCOOH nach Perjodatoxydation.

Lösungen von 5 mg/ml 1-1′-DGP oder 10 mg/ml 1-2′-DGP in 0,1 M Azetatpuffer (p_H 5,0) wurden 24 Std bei 35° inkubiert mit RNase Armour (0,5 mg/ml), ebenfalls in Azetatpuffer. Derselbe Versuch wurde auch bei p_H 7,8 (Phosphatpuffer 0,1 M) ausgeführt. In beiden Fällen war der Perjodatverbrauch derselbe vor und nach der Enzymeinwirkung.

Versuche im Autotitrator bei p_H 7,8 in 0,1 M NaCl wiesen darauf hin, daß keine sekundären Phosphatgruppen entstehen, wenn 1-1′- oder 1-2′-DGP mit RNase inkubiert wird.

Schließlich wurden DGP-Lösungen in 0,1 M NaCl bei p_H 7,8 mit RNase während 15 Std inkubiert, die Lösungen mit Perjodat oxydiert und auf HCOOH untersucht nach HIRST-JONES[2]). Der Befund war ebenfalls negativ.

Aus diesen Ergebnissen geht deutlich hervor, daß weder 1-1′-DGP noch 1-2′-DGP durch Pankreasribonuclease gespalten wird.

Laboratorium für Physiologische Chemie, Universität Gent, Belgien

J. STOCKX und L. VANDENDRIESSCHE

Eingegangen am 10. Januar 1958

[1]) STOCKX, J., u. L. VANDENDRIESSCHE: Bull. Soc. chim. Belg. **65**, 919, 928 (1956). — [2]) HIRST, E. L., u. J. K. N. JONES: J. Chem. Soc. [London] **1947**, 1399.

Über Oxyzimtsäuren in Getreideblättern

BÖRNER[1]),[2]) prüfte vor kurzem die Getreidearten auf Phenolkarbonsäuren und konnte papierchromatographisch in wäßrigen Auszügen von Roggen-, Weizen- und Gerstenstroh bzw. -stoppeln 4-Oxy-benzoesäure, Vanillinsäure (4-Oxy-3-methoxy-benzoesäure), p-Cumarsäure (4-Oxy-zimtsäure) und Ferulasäure (4-Oxy-3-methoxy-zimtsäure) nachweisen. SMITH[3])

fand im Nativlignin aus Weizenstroh p-Cumar-, Ferula-, Vanillin- und Syringasäure (4-Oxy-3,5-dimethoxybenzoesäure).

Unsere Untersuchungen, die mit Blättern von Roggen, Weizen, Gerste, Hafer und Mais durchgeführt wurden, ergaben, daß von den Oxyzimtsäuren die Ferulasäure die Hauptkomponente darstellt, während p-Cumar- und Sinapinsäure (4-Oxy-3,5-dimethoxy-zimtsäure) in geringerer Menge und Kaffeesäure (3,4-Dioxyzimtsäure) — ebenso wie Protocatechusäure (3,4-Dioxy-benzoesäure) — nur in Spuren auftreten. Über das Vorkommen von Kaffee- und Protocatechusäure im Getreide ist noch nicht berichtet worden, während Sinapinsäure in Weizenkeimen nach alkalischer Hydrolyse bereits aufgefunden wurde[4]).

Die Oxyzimtsäuren liegen in Pflanzen hauptsächlich als Ester vor und sind in Hydrolysaten leicht nachweisbar. Die wesentlichste, Ferulasäure enthaltende Verbindung der Getreideblätter fluoreszierte unter der UV-Lampe blau und gab R_F-Werte von 0,77 in 15%iger Essigsäure, von 0,61 in Butanol-Essigsäure-Wasser und von 0,00 in Toluol-Essigsäure-Wasser 4:1:5. Mit Diazobenzolsulfonsäure in 10%iger Natriumkarbonatlösung trat die für Ferulasäure charakteristische Violettfärbung auf, während durch Einwirkung von Ammoniakdampf eine Gelbfärbung und im UV-Licht eine grüne Fluoreszenz entstand. Diese Farbreaktion ist für Ester der Kaffee- und Ferulasäure typisch. Durch Veresterung der beiden Säuren geht die blaue Fluoreszenz im UV-Licht in eine grüne über, und bei normalem Licht tritt eine Gelbfärbung auf. Da die Substanz einem wäßrigen Auszuge nicht mit Äther, wohl aber mit Essigester entzogen werden konnte, sind einfache Ester, wie Ferulasäuremethylester usw. auszuschließen. Nach einstündiger Hydrolyse mit 2%iger Salzsäure war Ferulasäure nachweisbar.

Die gleiche oder eine ähnliche Verbindung haben wir in fast allen Blättern der Nutzpflanzen aufgefunden, die nach der Hydrolyse Ferulasäure in größerer Menge enthielten, z. B. in den Blättern der Rübe, des Spinats, der Erbse, des Selleries, der Zwiebel und des Spargels.

Die Aufarbeitung der Getreideblätter und die Anreicherung der Oxyzimtsäuren erfolgte in der gleichen Weise wie bei der Untersuchung der Gemüsearten, über die wir kürzlich berichtet haben[5]). Hierbei leistete uns die Craig-Verteilung (0,5 m Phosphatpuffer/Äther-Essigester 5:1 für die Oxyzimtsäuren und 0,5 m Phosphatpuffer/Essigester-Äther 3:2 für die Ferulasäure enthaltende Verbindung) gute Dienste.

Institut für Landwirtschaftliche Technologie und Vorratspflege der Universität, Halle

KARL HERRMANN*)

Eingegangen am 23. Dezember 1957

*) Neue Anschrift: Köln-Bayenthal, Gaedestr.

[1]) BÖRNER, H.: Naturwiss. **42**, 583 (1955); **43**, 129 (1956). — [2]) BÖRNER, H.: Beitr. Biol. Pflanzen **33**, 33 (1956). — [3]) SMITH, D. C. C.: Nature [London] **176**, 267 (1955). — [4]) POWER, F. B., u. A. H. SALWAY: Pharmac. J. [4], **37**, 117 (1913). — Chem. Zbl. **1913** II, 1232. — [5]) HERRMANN, K.: Z. Lebensmittel-Unters. u. Forsch. **106**, 341 (1957).

Tetraoxy-diphenyle als Produkte der fermentativen Oxydation des Brenzkatechins

Durch o-Polyphenoloxydase wie auch durch Peroxydase werden Brenzkatechin und eine Reihe seiner Derivate leicht oxydiert. Es ist heute gesichert, daß als erste Stufe der Oxydation reaktionsfähige Chinone auftreten. Über ihr weiteres Schicksal ist bisher nur wenig bekannt. So vermuteten WAGREICH und NELSON[1]), daß aus o-Benzochinon intermediär 1,2,4-Trioxy-benzol entsteht. Diese Annahme konnten verschiedene Arbeiten, besonders spektrographische und polarographische Untersuchungen, nicht stützen. So blieb das wichtige Problem der Brenzkatechinoxydation offen, wie MASON[2]) unlängst in einer Übersicht betonte.

Vor kurzem teilten wir mit, daß bei der fermentativen Oxydation des Brenzkatechins durch o-Polyphenoloxydase aus Kartoffeln (0,1 m Phosphatpuffer p_H 6,0; Brenzkatechinkonzentration $6{,}7 \cdot 10^{-3}$ molar) mindestens zwei Phenole entstehen[3]). Sie konnten unterdessen durch Craig-Verteilung (0,5 m Phosphatpuffer p_H 6,0/Äther-Benzin (50 bis 70°) 1:1; K-Werte I = 0,33; II = 0,50) vom Brenzkatechin abgetrennt werden. Im Verhältnis zum eingesetzten Brenzkatechin ist ihre Menge gering.

Die in größerer Menge vorliegende Substanz I wurde kristallisiert erhalten (Schmp. 227 bis 229°). Sie ist mit dem von SPÄTH und GIBIAN[4]) auf einem anderen Wege dargestellten 3,4,3′,4′-Tetraoxy-diphenyl identisch, das uns freundlicherweise von Herrn Prof. Dr. KUFFNER (Wien) zur Verfügung gestellt wurde, wofür wir bestens danken möchten. Ein drittes, bei der fermentativen Oxydation gebildetes Phenol III stimmte im papierchromatographischen Verhalten mit Dehydrodibrenzkatechin[5]),[6]) überein, entsteht aber nicht aus Substanz I, wie wir früher vermuteten[3]). Die drei Substanzen können auch durch Oxydation mit Silberoxyd in absolut ätherischer oder mit Eisen-(III)-salzen in wäßriger Lösung erhalten werden. 1,2,4-Trioxy-benzol, auf das wir besonders sorgfältig prüften, konnten wir auch in Spuren nicht finden.

Das leicht oxydierbare 3,4,3′,4′-Tetraoxy-diphenyl gibt auf dem Papierchromatogramm eine bemerkenswerte Farbreaktion; es wird beim Besprühen mit 10%iger Ammoniakflüssigkeit tief grün, während Bedampfen mit Ammoniak so gut wie wirkungslos ist. 4,4′-Dioxy-diphenyl sowie die beiden Phenole II und III weisen diese Reaktion nicht auf.

Es sei bemerkt, daß MAJIMA und TAKAYAMA[7]) aus 3-Methylbrenzkatechin durch Oxydation mit wäßriger Eisen-(III)-chlorid-Lösung und anschließende Acetylierung 4,5,4′,5′-Tetraacetoxy-3,3′-dimethyl-diphenyl sowie BURTON und HOPKINS[8]) aus 4-Methyl-brenzkatechin 4,5,4′,5′-Tetraacetoxy-2,2′-dimethyl-diphenyl erhielten.

Unsere Untersuchungen fanden eine Bestätigung durch die vor wenigen Wochen erfolgte Veröffentlichung von FORSYTH und QUESNEL[9]), die mit o-Polyphenoloxydase aus Champignons außer einem purpurroten Pigment und einem gelben Chinon drei Phenole kristallisiert erhalten konnten. Danach wurde unsere Substanz I auf Grund des Schmelzpunktes als 3,4,3′,4′-Tetraoxy-diphenyl bezeichnet, was wir durch Vergleich mit einem authentischen Präparat und der auffallenden Farbreaktion bestätigen können. Substanz III wurde als 2,3,2′,3′-Tetraoxy-diphenyl erkannt und war mit der von CHIANG und GISVOLD[5]) dargestellten Verbindung identisch. Substanz II könnte 2,3,3′,4′-Tetraoxy-diphenyl sein. In der Bildung der Tetraoxy-diphenyle sehen die Autoren einen Nebenweg der Reaktion, während die Hauptreaktion über das purpurrote Pigment führt.

Institut für Landwirtschaftliche Technologie und Vorratspflege der Universität, Halle

KARL HERRMANN*)

Eingegangen am 23. Dezember 1957

*) Neue Anschrift: Köln-Bayental, Gaedestraße.

[1]) WAGREICH, H., u. J. M. S. U. NELSON: J. of Biol. Chem. **115**, 459 (1936). — J. Amer. Chem. Soc. **60**, 1545 (1938). — [2]) MASON, H. S.: Adv. Enzymol. **16**, 105 (1955). — [3]) HERRMANN, K.: Naturwiss. **42**, 462 (1955). — [4]) SPÄTH, E., u. K. GIBIAN: Mh. Chem. **55**, 342 (1930). — [5]) CHIANG, L., u. O. GISVOLD: J. Amer. Pharmac. Assoc. **41**, 348 (1952). — [6]) HERRMANN, K.: Pharmaz. Zentralhalle Deutschland **95**, 56 (1956). — [7]) MAJIMA, R., u. G. TAKAYAMA: Ber. dtsch. chem. Ges. **53**, 1907 (1920). — [8]) BURTON, H., u. H. B. HOPKINS: J. Chem. Soc. [London] **1952**, 2445. — [9]) FORSYTH, W. G. C., u. V. C. QUESNEL: Biochim. Biophysica Acta [Amsterdam] **25**, 155 (1957).

Welkstoffe im Fichtenhumus

Die Anwesenheit von biologisch wirksamen Stoffen im Waldhumus, die das Mikroorganismenleben oder das Pflanzenwachstum beeinflussen, wurde in der letzten Zeit Gegenstand einiger Untersuchungen. WINTER und BUBLITZ haben in der Fichten- und Buchenstreu Stoffe entdeckt und isoliert, die die Keimung von Getreide sowie Kiefern- und Fichtensamen hemmen und auch das Bakterienwachstum ungünstig beeinflussen[1]),[2]),[3]), und so teilweise die Ergebnisse einer älteren Untersuchung von MATTERN bestätigt[4]).

Da in älteren Fichtenbeständen oft Zuwachsstockungen vorkommen, die man auf den ungünstigen Wasserhaushalt dieser Bestände zurückführt, wollten wir überprüfen, ob im Humus auch Stoffe enthalten wären, die den Wasserhaushalt der Pflanze beeinträchtigen könnten. Dazu haben wir den Vorgang des Welkens von abgeschnittenen Blättern in Humus- und Pflanzenauszügen mit dem in destilliertem Wasser verglichen. Abgeschnittene Blätter haben sich als Testobjekte besser bewährt als z. B. Sämlinge, weil sie im Versuch empfindlicher reagieren. Als Testpflanzen wurden Weide, später Robinie, bei welcher der Übergang vom frischen zum angewelkten Zustand deutlicher zu sehen ist, benutzt. Die Humusauszüge wurden im Verhältnis 1:10 kurzfristig (4—8 Std) mit destilliertem Wasser vorbereitet.

Als Beispiel sei hier das Ergebnis eines Versuches angeführt, in welchem das Verhalten der Robinienblätter im Fichtenrohhumus- und Fichtenmullauszug verfolgt wurde. Das

Welken der abgeschnittenen Robinienblätter trat ein bei Rohhumusextrakt nach $53{,}2 \pm 21{,}6$, bei Fichtenmullextrakt nach $52{,}6 \pm 23{,}6$, bei destilliertem Wasser nach $108 \pm 17{,}9$ Std.

Beachtenswert ist die Tatsache, daß sich sowohl der Fichtenrohhumus- als auch der Fichtenmullauszug ungünstig auswirken und das Welken der abgeschnittenen Blätter wesentlich beschleunigen. Dabei zeigte es sich, daß das p_H dabei keine Rolle spielt.

Um auch in die ökologische Bedeutung dieser Tatsache einen Einblick zu bekommen, haben wir das Wasser, das durch eine Rohhumusschicht durchgesickert war, in Lysimetern gesammelt und überprüft. Das Welken der abgeschnittenen Robinienblätter trat ein bei Fichtenrohhumusauszug nach $24{,}0 \pm 0$, bei durchgesickertem Wasser nach $92 \pm 10{,}9$, bei destilliertem Wasser nach 150 ± 31 Std.

Auch bei der auf natürliche Weise gewonnenen Flüssigkeit ist also die Welkwirkung deutlich ersichtlich. Daß die Wirkung wesentlich schwächer ist als die des im Laboratorium bereiteten Humusauszuges, kann man auch darauf zurückführen, daß die Flüssigkeit Ende August, nach einer langdauernden Regenperiode gewonnen wurde.

Daß das Welken nicht bloß auf die Konzentration irgendwelcher gelöster Stoffe zurückzuführen ist, sondern daß es sich um eine spezifische Wirkung handelt, ist daraus ersichtlich, daß die Konzentration der Humusauszüge ziemlich gering ist (100 ml enthalten 0,007—0,05 g gelöster Stoffe) und daß dagegen Auszüge, die in derselben Weise aus verschiedenen Pflanzenresten bereitet sind, bei höherer Konzentration der gelösten Stoffe ziemlich oder gänzlich wirkungslos sind.

Vyzkumný ústav lesního hospodářství (Versuchsanstalt für die Fortswirtschaft), Zbraslav II., Strnady, Tschechoslovakei

JAN MATERNA

Eingegangen am 2. Dezember 1957

[1]) WINTER, A. G., u. W. BUBLITZ: Naturwiss. **40**, 345, 416 (1953). [2]) BUBLITZ, W.: Naturwiss. **40**, 275 (1953); Allg. Forst-Z. **8**, 594 (1953). — [3]) WINTER, A. G.: Z. Pflanzenernährg., Düng. u. Bodenkunde **69**, 224 (1955). — [4]) MATTERN, M.: Bot. Archiv **1928**, 22.

Über das Auftreten von Koji-Säure bei Aspergillus Wentii

Kulturen von *Aspergillus wentii* WEHMER entwickeln allgemein keine ausgesprochene Farbe. Jedoch wurde in Abwesenheit von Ammoniumionen und in Abhängigkeit von $FeCl_3$ folgende Veränderung nach Inkubation von einigen Tagen beobachtet: *Kultur A* (mit $FeCl_3$): intensive Rotfärbung; *Kultur B* (ohne $FeCl_3$): leichte Gelbfärbung, die bei Zugabe von Fe (III) in starkes Rot (Bordeauxrot) umschlug.

Die Kulturlösung enthielt: $K_2HPO_4 \cdot 3\,H_2O$ (8,5 g), $MgSO_4 \cdot 7\,H_2O$ (12,5 g), Glukose (125 g), Hefeextrakt (Difco) (8,5 g), $MnSO_4 \cdot 1\,H_2O$ (4,1 mg), $ZnCl_2$ (117 mg) und — nur Kultur A — $FeCl_3 \cdot 6\,H_2O$ (225 mg) für 1,25 Liter Lösung.

Die Extraktion des roten Pigments wurde, in Hinblick auf eine von NEILANDS[1]) zur Gewinnung von Ferrichrom aus *Ustilago sphaerogena* ausgearbeitete Methode, wie folgt vorgenommen: Nach einer Inkubation von 5 bis 10 Tagen wurde die Kulturlösung A filtriert. Dem Filtrat (200 ml) wurde NaCl (40 g) zugegeben; mit Benzylalkohol (20 und 10 ml) wurde extrahiert. Die vereinigten alkoholischen Extrakte wurden mit Wasser (10 und 5 ml) gewaschen und dann mit Äther (2 Vol.) gemischt. Die Mischung wurde mit Wasser (15, 10 und 10 ml) extrahiert und der vereinigte Extrakt im Vakuum bei höchstens 40° C verdampft. Ein Papierchromatogramm [WHATMAN No. 1, absteigend, Lösungssystem Butanol/Essigsäure/Wasser (4 : 1 : 5), Temperatur ungefähr 24° C] wies mehrere Flecken auf:

R_f 0,64 (rötliche Farbe, wird durch Zugabe von $FeCl_3$ sehr verstärkt); 0,59 (rote Färbung durch $FeCl_3$); 0,55 (rote Färbung durch $FeCl_3$); 0,16 (in ultraviolettem Licht blau fluoreszierend); 0,03 (deutliche Reaktion mit Bromkresolgrün; die schwach orange Färbung von $FeCl_3$ verblaßt).

Durch Rekristallisation in reinem Methanol wurden blutrote Kristalle isoliert (Schmp. 173 bis 179° C). Ausbeute: 50 mg/4,5 Liter Kulturlösung. Ein Papierchromatogramm dieser Kristalle ergab einen R_f-Wert von 0,64.

Die auf die gleiche Weise vorgenommene Extraktion der Kultur B war sehr wenig ergiebig. Nach einigen Vorversuchen änderten wir deshalb die Darstellung wie folgt ab: Die Kulturen, mit einem Alter von etwa 10 Tagen, wurden filtriert, das Filtrat auf dem Wasserbad bis zur Trockne verdampft. Der körnige, bräunliche und leicht hygroskopische Rückstand wurde im Vakuum destilliert. Die Destillation ähnelte stark einer Sublimation, sie begann etwa bei 105° C. Nach dreimaliger „Resublimation" erhielten wir farblose hexagonale Kristalle. Im Koflermikroskop konnten wir zwischen 123 und 142° C eine partielle Schmelze beobachten, gleichzeitig bildeten und entwickelten sich Rhomboeder.

Ausbeute: 5,5 g/1,25 Liter Kulturlösung. Molekulargewicht (Rast): 140; 153. Schmelzpunkt (Kofler): 152 bis 153,5° C. Weder Stickstoff noch Schwefel wurden festgestellt. Äquivalentgewicht (a) bei direkter potentiometrischer Titrierung: 142, (b) bei Basenüberschuß nach 5tägiger Einwirkung: 80,5. Keine optische Aktivität wurde beobachtet. Bei Vermischung mit authentischer Kojisäure ergab sich keine Schmelzpunktserniedrigung und keine Fleckentrennung im Papierchromatogramm.

Elementaranalyse: C gef.: 49,64; 50,07; 49,93, erwartet bei $C_6H_6O_4$: 50,67. — H gef.: 4,09; 4,35; 3,99, ber.: 4,26.

OCH_3 (Zeisel): keine. Ultraviolett-Spektrum in Methanol (Beckman DU):

	λ_{max} (mμ)	lg ε	λ_{max}	lg ε	Konz. (molar)
Aus *A. wentii* isolierte Substanz	269	3,89	219	4,05	$0{,}32 \cdot 10^{-4}$
Authentische Kojisäure . .	268	3,90	220	4,07	$1{,}45 \cdot 10^{-4}$

Obwohl wir an Hand der obigen Ergebnisse keinen Zweifel an der Identität der isolierten Substanz haben, beobachteten wir einige bisher nicht veröffentlichte analytische und physikalische Eigenheiten, die zur Zeit näher untersucht und später veröffentlicht werden sollen. Kojisäure wurde mehrfach aus Kulturen von Mikroorganismen isoliert[2]). Es ist jedoch anscheinend das erste Mal, daß die Bildung von Kojisäure den Mangel an Ammoniumionen voraussetzt.

Wir danken dem „Conselho Nacional de Pesquisas" und der Rockefeller-Stiftung für materielle Unterstützung zur Durchführung dieser Untersuchungen. Einer von uns (W. B.) dankt der „*Campanha Nacional de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível superior (CAPES)*" für finanzielle Unterstützung zur Durchführung dieser Untersuchungen.

Escola Superior de Agricultura, Viçosa, Minas Gerais, Brasil

WALTER BRUNE

Univeristy of California, Berkeley, California, USA

CONSTANT COLLINS DELWICHE

Escola Superior de Agricultura „Luiz de Queiroz", Piracicaba, São Paulo, Brasil

JOSÉ DAL POZZO ARZOLLA und EURÍPEDES MALAVOLTA

Eingegangen am 2. Dezember 1957

[1]) NEILANDS, J. B.: J. of Biol. Chem. **205**, 643 (1953). — [2]) MAY, O. E., u. Mitarb.: J. Amer. Chem. Soc. **53**, 774 (1931). — YABUTA, T.: J. Chem. Soc. Japan **37**, 1185, 1234 (1916). — KLUYVER, A. J., u. L. H. C. PERQUIN: Biochem. Z. **266**, 82 (1933). — CORBELLINI, A., u. B. GREGORINI: Gazz. **60**, 244 (1930).

Über die Hemmung pektolytischer Enzyme von Fusarium oxysporum f. lycopersici durch Gerbstoffe

Neuere Arbeiten[1]), [2]) deuten darauf hin, daß pektolytische Enzyme bei der Pathogenese der Tomatenwelke durch Fusarium oxysporum f. lycopersici eine entscheidende Rolle spielen. Daraus ergibt sich theoretisch die Möglichkeit, durch spezifische Hemmung dieser Enzyme den Welkeverlauf zu beeinflussen. Wir unternahmen daher den Versuch, solche Hemmstoffe zu finden.

Zu diesem Zweck wurde ein stark pathogener Stamm des Pilzes auf einem flüssigen, pektinhaltigen Medium herangezogen. Das Kulturfiltrat wurde auf seine pektolytische Aktivität getestet, und zwar nach folgenden Kriterien: 1. Mazeration von Kartoffelscheibchen (Mazerationstest); 2. Verminderung der Viskosität einer Pektinlösung (Viskositätstest). Durchführung beider Methoden und Zugabe der Hemmstoffe erfolgten unter standardisierten Bedingungen.

Untersuchungen von COLE[3]), wonach pektolytische Enzyme von Botrytis cinerea und Sclerotinia fructigena durch oxydierten Apfelsaft gehemmt werden können, gaben Veranlassung, einige Gerbstoffe zu testen. Dabei erwies sich vor allem Tannin (Acidum tannicum puriss. leviss. clare solubile „Merck") als hochwirksamer Pektolyse-Hemmstoff. Im

Mazerationstest wirkten schon 0,001 bis 0,005% deutlich hemmend, 0,1% verhinderte die Mazeration im Beobachtungszeitraum (3 Std bei 37° C) völlig. Auch im Viskositätstest war bei 0,001% schon eine deutliche Hemmung zu beobachten (Tabelle 1).

Bei den bisher beschriebenen Versuchen konnte das Tannin schon einige Zeit ($2^1/_2$ bis $3^1/_2$ Std) vor Beginn der Abbaureaktion auf das Kulturfiltrat einwirken; während dieser

Tabelle 1. *Einfluß von Tannin auf die enzymatische Degradation einer Pektinlösung*

(Messungen im Höppler-Viskosimeter bei 20,0° C)

Tanninkonzentration in %	Kulturfiltrat	Fallzeit in sec	Viskositätsverlust, relativ
0	inaktiviert	92,8	—
0	aktiv	63,3	100
0,001	aktiv	71,8	71
0,01	aktiv	79,2	46
0,1	aktiv	91,6	4

Zeit wurde das Kulturfiltrat-Hemmstoff-Gemisch von Zimmertemperatur auf 37° C erwärmt. Wie sich später herausstellte, ist gerade diese Einwirkungszeit vor Reaktionsbeginn von wesentlicher Bedeutung. Wird das Tannin erst bei Reaktionsbeginn zugegeben, tritt praktisch keine Hemmung ein (Tabelle 2).

Schon nach einstündiger Einwirkung (bei 37° C) macht sich der hemmende Effekt jedoch stark bemerkbar und nimmt dann nur noch wenig zu. Diese Ergebnisse stützen die naheliegende

Tabelle 2. *Degradation einer Pektinlösung bei verschiedener Einwirkungsdauer von Tannin auf das Kulturfiltrat vor Reaktionsbeginn*

Tanninkonzentration in %	Einwirkungsdauer in Stunden	Kulturfiltrat	Fallzeit in sec	Viskositätsverlust, relativ
0	—	inaktiviert	97,1	—
0	—	aktiv	68,9	100
0,01	0	aktiv	69,1	99
0,01	1	aktiv	89,4	27
0,01	2	aktiv	90,8	22
0,01	4	aktiv	91,7	19

Vermutung, daß der Hemmwirkung eine Abbindung des Enzymeiweißes zugrunde liegt. — Im Mazerationstest ließ sich praktisch kein Einfluß der Einwirkungsdauer vor Reaktionsbeginn nachweisen, doch mag dies in der Methodik begründet sein.

Von den übrigen untersuchten Gerbstoffen wirkte auch Chebulinsäure hemmend auf die Pektolyse, allerdings wesentlich schwächer als Tannin; vielleicht hängt dies mit der geringen Löslichkeit der Chebulinsäure zusammen. d-Catechin war fast unwirksam. Einfachere Phenole und ihre Derivate, wie Brenzcatechin, Resorcin, Hydrochinon, Pyrogallol, Phloroglucin, Protocatechusäure, Gallussäure, Ferulasäure, Kaffeesäure und Chlorogensäure in Konzentrationen bis zu 10^{-2} m zeigten keine oder nur eine geringe Hemmwirkung. — Die Untersuchungen werden fortgesetzt.

In diesem Zusammenhang sind ältere Arbeiten von MEHLITZ[4]) von Interesse, dem es gelungen war, pektolytische „Filtrationsenzyme" durch Tanninzugabe zu hemmen. Allerdings hatte er mit wesentlich höheren Konzentrationen gearbeitet. Zudem konnten seine Ergebnisse von anderen Autoren[5]) nicht bestätigt werden.

Institut für Pflanzenpathologie und Pflanzenschutz der Universität, Göttingen (*Direktor: Prof. Dr.* W. H. FUCHS)

F. GROSSMANN

Eingegangen am 9. Januar 1958

[1]) WAGGONER, P. E., u. A. E. DIMOND: Phytopathology **45**, 79 (1955). — [2]) GOTHOSKAR, S. S., R. P. SCHEFFER, J. C. WALKER u. M. A. STAHMANN: Phytopathology **45**, 381 (1955). — [3]) COLE, J. S.: Ann. Botany, N. S. **20**, 15 (1956). — [4]) MEHLITZ, A., in BAMANN, E., u. K. MYRBÄCK: Die Methoden der Fermentforschung, Bd. 3, S. 2865. Leipzig 1941. — [5]) WEBER, F., J. MATUS u. E. SCHUBERT: Schweiz. and w. Mh. **25**, 209 (1947).

Alkanolaminochinone mit anomalen Eigenschaften und ihre cytostatischen Wirksamkeiten

Bekanntlich entstehen bei der Reaktion von Aminen mit p-Benzochinon 2,5-dibasisch substituierte Chinone. So erhält man auch im Falle der Reaktion von Aminoalkanolen — z. B. Monoäthanolamin — mit p-Benzochinon in guter Ausbeute ein 2,5-dibasisch substituiertes Chinon, das tief violettrote 2,5-Bis-(β-oxyäthylamino)-benzochinon-(1,4), ebenso mit Phenlyäthanolamin des schwarzbraune 2,5-Bis-(Phenyläthanolamino)-benzochinon-(1,4)[1]). Jedoch lassen sich bekanntermaßen nur in wenigen Fällen 2-*mono*basisch substituierte Chinone aus dem Reaktionsgemisch isolieren, da die Reaktion im allgemeinen sofort zur 2,5-dibasisch substituierten Chinonverbindung weiterläuft. Diese isolierten 2-monobasisch substituierten Chinone (z. B. 2-Morpholino- oder 2-Anilinobenzochinon) treten in den bisher bekannten Fällen nur in sehr geringer Menge als Nebenprodukte bei der Reaktion zum 2,5-disubstituierten Chinon auf; sie sind sehr unbeständig, da sie beim Umkristallisieren oder Erhitzen meist in Benzochinon und 2,5-dibasisch substituiertes Chinon disproportionieren, so daß ihre Reinigung meist größere Schwierigkeiten bereitet[2]).

Es wurde anläßlich unserer Arbeiten über Stickstofflostchinone[3]) gefunden, daß man bei der Reaktion von Diäthanolamin mit p-Benzochinon in weitgehender Unabhängigkeit vom Lösungsmittel, Molverhältnis (Aminoalkanol zum Chinon), Reaktionszeit und Reaktionstemperatur eine zunächst braungelbe, gut kristallisierende Verbindung erhält, die nach der Umkristallisation (Äthylcellosolve/Wasser) gelbe bis sandfarbene Kristalle darstellt (Fp. 162 bis 164°)[4]). Nach Analyse, Molgewichtsbestimmung und Ultrarotspektrum dürfte es sich um ein monobasisch substituiertes Chinon handeln, dem wir die Formel eines 2-Bis-(β-oxyäthyl)-aminobenzochinons zuordnen wollen. Die Reaktion führt nach allem hier nur zum 2-*mono*basisch substituierten Chinon. Außerdem zeigt diese Verbindung auffälligerweise nachfolgend aufgeführte Besonderheiten im Vergleich zu analogen Verbindungen dieser Klasse:

1. Thermochromie und Piezochromie, die bei Reduktion zum entsprechenden Hydrochinon verschwindet. — 2. Beachtliche cytostatische Aktivität trotz des Fehlens bisher bekannter cytostatisch-pharmakodynamisch aktiver Gruppen[3]), [5]). — 3. Charakteristische polarographische Doppelstufen[6]), die auf ein Gleichgewicht zweier Formen hindeuten. — 4. Relative Beständigkeit, Farbumschlag bei Mineralsäurezusatz, gute Löslichkeit in Alkali, abnorm helle Substanzfarbe im Vergleich zum dunkelroten 2-Morpholinobenzochinon.

Entsprechend der Thermochromie dieser Verbindung erhält man bei der Messung der UV-Spektren eine temperaturabhängige Bande im sichtbaren Teil des UV-Spektrums in Analogie zu anderen bekannten Fällen thermochromer Verbindungen[7]).

Da die chemischen, physikalisch-chemischen und pharmakologischen Eigenschaften dieser Verbindung von analogen Substanzen abweichen und um die chemische Struktur dieser Verbindung besonders im Hinblick der Abhängigkeit der cytostatischen Aktivität von der chemischen Konstitution zu sichern, wurden inzwischen weitere Untersuchungen der Reaktion von Benzochinon mit anderen Alkanolaminen angestellt. Aus einer Reihe von untersuchten Alkanolaminen entstand im Falle der Reaktion von Benzochinon mit Methyl-(β-oxyäthyl)-amin ebenfalls ein hellgelbes, gut kristallisierendes und beständiges 2-monobasisch substituiertes Chinon (Fp. 148 bis 150°)[4]), das dem Reaktionsprodukt von Diäthanolamin mit Chinon in Farbe, Beständigkeit, thermo- und piezochromem sowie polarographischem Verhalten außerordentlich ähnlich ist. Die UV- und die Ultrarotspektren beider Verbindungen weisen sehr große Ähnlichkeit auf. Inzwischen wurden weitere analoge Verbindungen bei der Reaktion von p-Benzochinon mit Allyl-, Propyl-, Phenyl-, Äthyl-(β-oxyäthyl)-amin gefunden.

Die aus Diäthanolamin und p-Benzochinon erhaltene Verbindung befindet sich bereits seit 2 Jahren im Tierversuch; sie hat dabei im Ehrlich-Mäuse-Ascites-Test eine cytostatische Wirksamkeit gezeigt, die etwa dem Mitomen-Nitromin (Methyl-bis-(β-chloräthyl)-aminoxyd-hydrochlorid) im gleichen Test entspricht[5]). Diese beachtliche cytostatische Wirksamkeit ist um so interessanter, als diese Verbindung keine der bekannten cytostatisch aktiven Gruppen enthält. In Übereinstimmung mit unseren Beobachtungen an den Stickstofflostchinonen[3]) und entgegen den Anschauungen von H. HOLZER[8]) über die cytostatisch wirksamen Gruppen der

Alkyleniminochinone scheint die cytostatische Aktivität dieser Substanz darauf hinzudeuten, daß offenbar auch Chinone ohne bisher bekannte cytostatisch aktive Gruppen beachtliche cytostatische Wirkungen hervorrufen können.

Institut für Mikrobiologie und experimentelle Therapie der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin, Jena, Beuthenbergstraße 11 (Direktor: Prof. Dr. med. HANS KNÖLL)

K.-H. KÖNIG

Eingegangen am 28. Dezember 1957

[1]) KANAO, S., u. S. INAGAWA: J. pharmac. Soc. Japan **58**, 71 (1938). Ref. Chem. Zbl. **1938** II, 4227. — HENRY, R. A., u. W. M. DEHN: J. Amer. chem. Soc. **74**, 278 (1952). — [2]) Siehe z. B. MARXER, A.: Helv. chim. Acta **38**, 1473 (1955). — [3]) Teilweise vorgetragen anläßlich der GDCh-Tagung Berlin 1957. Ref. Angew. Chem. **1957/8** (im Druck). — [4]) Fp. im Schmelzpunktmikroskop nach KOFLER. — [5]) Unveröffentlichte Ergebnisse der chemotherapeutischen Testabteilung unseres Institutes. — [6]) BERG, H., u. K.-H. KÖNIG: An. chim. Acta (im Druck). Vorgetragen von H. BERG am 25. 7. 57 anläßlich der UIPAC-Tagung in Paris. — [7]) Siehe z. B. THEILACKER, W., G. KORTÜM u. G. FRIEDHEIM: Chem. Ber. **83**, 512 (1950). — [8]) HOLZER, H.: Biochem. Z. **328**, 163 (1956).

Das Gehirnglykogen bei Bulbocapninkatatonie

Mit Hilfe des Alkaloids Bulbocapnin kann bei Tieren ein anomales Verhalten hervorgerufen werden, das sich vor allem durch verminderte Beweglichkeit und Begrenzung oder Verlust der motorischen Initiative bemerkbar macht. Das Tier verharrt dabei in passiv herbeigeführten Stellungen, ohne die motorische Innervation zu verlieren (Katalepsie). Diese Symptome bilden gemeinsam mit anderen Erscheinungen der Bulbocapninwirkung ein katatonisches Syndrom, das dem menschlichen pathologischen Verhalten analog ist. Daher kann die Bulbocapninkatatonie ebenso wie einige andere ähnliche Tierreaktionen beim Studium des menschlichen katatonischen Syndroms als experimentelles Modell dienen.

Trotz verschiedener Versuche ist das Problem der Pathogenese des katatonischen Syndroms noch immer ziemlich ungeklärt. Im Hinblick auf die Versuche von FELDBERG und SHERWOOD[1]), die Katatonie durch Injektion kleiner Dosen von Bulbocapnin, aber auch von Anticholinesterase in die lateralen Gehirnventrikeln hervorriefen, ferner nach dem Erfolg SHERWOODS[2]) mit direkten Eingriffen in den Gehirnmetabolismus bei Psychotikern scheint es, daß das Studium des Gehirnmetabolismus bei Lösung der mit der Pathogenese des katatonischen Syndroms verbundenen Probleme eine neue Etappe eröffnet. Von diesem Gesichtspunkt aus ist die Feststellung der cholinergischen Aktivität der Hirnrinde nach Bulbocapninverabreichung[3]) wichtig sowie die Bestimmung von Veränderungen der Glykogenkonzentration in einigen Gehirnabschnitten bei gewissen posturalen Teilreaktionen[4]). Da die Katatonie eine Störung der posturalen Koordination vorstellt, schien es uns vorteilhaft, festzustellen, zu welchen Konzentrationsänderungen des Gehirnglykogens die Applikation von Bulbocapnin führt. Mit dieser Frage befaßt sich die vorliegende Mitteilung.

Tabelle 1. *Konzentrationsänderungen des Glykogens im Rattengehirn bei Bulbocapninkatatonie*

	Zeit nach Bulbocapninapplikation	
	20 min	60 min
Cortex cerebri	101,3 ± 7,9 (8)	95,5 ± 8,6 (8)
Diencephalon	136,1 ± 7,3 (6)	160,4 ± 8,7 (8)
Mesencephalon	151,7 ± 11,2 (6)	142,7 ± 8,3 (8)
Cerebellum	81,9 ± 8,5 (7)	58,6 ± 11,3 (7)
Medulla oblongata	126,2 ± 7,5 (8)	121,6 ± 8,3 (8)

Die Glykogenwerte sind in mg auf 100 g frisches Gehirngewebe angegeben. ( ) = Zahl der Tiere und der Glykogenbestimmungen. Kontrolltiere (einzelne Gehirnabschnitte): 90,1 ± 5,8 (26); 132,8 ± 6,3 (22); 137,4 ± 5,6 (24); 87,7 ± 7,0 (27); 144,3 ± 6,9 (26)

Ratten wurden 50 mg Bulbocapninhydrochlorid pro kg Körpergewicht intraperitoneal injiziert. In verschiedenen Intervallen nach der Injektion wurden im Verlauf von 2 Std die Tiere in flüssige Luft dakapitiert und dann die Glykogenkonzentrationen in der Hirnrinde, im Zwischen-, Mittel- und Kleinhirn sowie im verlängerten Mark bestimmt[5]), [6]).

Die Tabelle 1 bringt einen typischen Teil der Versuchsergebnisse. Kleinhirn und verlängertes Mark wiesen eine signifikant herabgesetzte Glykogenkonzentration auf (von den angeführten Werten ist statistisch signifikant die Herabsetzung in der 20. Minute im verlängerten Mark und in der 60. Minute im Kleinhirn und im verlängerten Mark, $P < 0{,}05$). Andererseits steigt die Glykogenkonzentration in der Hirnrinde, im Zwischen- und Mittelhirn schwach an oder bleibt unverändert (von den Werten ist statistisch signifikant nur die Änderung im Zwischenhirn in der 60. Minute, $P < 0{,}05$).

Falls man die Konzentrationssteigerung des Glykogens in den einzelnen Gehirnabschnitten als ein Korrelat der zentralen Hemmung auffaßt, so sprechen diese Ergebnisse für die Annahme, daß es im Verlaufe der Bulbocapninkatatonie zu einer leichten Hemmung in der Hirnrinde sowie im Zwischen- und Mittelhirn kommt. Dieser Schluß wird auch durch die Befunde von SZEKELY und SPIEGEL[7]) bestätigt, die beim elektroencephalographischen Studium der Bulbocapninkatatonie in verschiedene Gehirnabschnitte Abgriffelektroden einführten und eine schwache depressive Wirkung des Bulbocapnins auf die elektrische Aktivität dieser Gehirnabschnitte verzeichneten.

Der Firma Merck, Darmstadt, sind wir für die freundliche Überlassung von Bulbocapninhydrochlorid zu großem Dank verpflichtet.

Physiologisches Institut der Tschechoslowakischen Akademie der Wissenschaften, Prag (Tschechoslowakei)

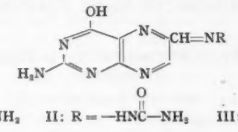
DOMIN SVORAD

Eingegangen am 7. Januar 1958

[1]) FELDBERG, W., u. S. L. SHERWOOD: J. Physiol. **123**, 148 (1954). — [2]) SHERWOOD, S. L.: Brain **75**, 68 (1952). — [3]) POLONI, A., u. G. MAFFEZZONI: Sist. Nerv. **4**, 578 (1952). — [4]) CHANCE, M. R. A.: J. of Exp. Biol. **30**, 468 (1953). — [5]) KERR, S. E.: J. of Biol. Chem. **116**, 1 (1936). — [6]) NELSON, N.: J. of Biol. Chem. **153**, 375 (1944). — [7]) SZEKELY, E. G., u. E. A. SPIEGEL: Electroenceph. Clin. Neurophysiol. **6**, 213 (1954).

Effects of Some Derivatives of 2-Amino-4-oxy-6-pteridine Carboxaldehyde on the Growth of Streptococcus faecalis and Lactobacillus arabinosus

Thiosemicarbazones of some aromatic aldehydes are well-known for their antitubercular[1]) and antivaccinial[2]) activities. It has been recently shown that thiosemicarbazones containing a heterocyclic ring like pyridine, thiophene, quinoline or isatin also confer some protection in mice against vaccinia virus[3]). Very recently WALLACE-BROCKMAN *et al.*[4]), have demonstrated that pyridine-2-carboxaldehyde thiosemicarbazone and its related products are active against several lines of mouse leukemia. It is known that 6-derivatives of 2-amino-4-oxy-pteridine, specially folic acid analogues, are strong inhibitors of various forms of parasitic growth. We wish to report here the biological activity of the thiosemicarbazone of 2-amino-4-oxy-6-pteridine carboxaldehyde and some related compounds on *Streptococcus faecalis* and *Lactobacillus arabinosus*. The structures of the compounds investigated are shown below[5]):



I: R = —HNC(=S)—NH_2 II: R = —HNC(=O)—NH_2 III: R = —C_6H_4—Cl

It has been observed that all these derivatives are competitive antagonists of both folic acid and folinic acid in regard to the growth of *S. faecalis*. This competition has been demonstrated over a wide range of concentrations of the metabolites (0·25 mμ/ml. to 10 mμ/ml.). Although pteroyl glutamic acid and folinic acid are both equally effective for the growth of *S. faecalis*, these pteridine aldehyde derivatives become many times more inhibitory in presence of pteroylglutamic acid (PGA) than in presence of folinic acid (Table 1).

Table 1. *Half-inhibition indices of the derivatives of 2-amino-4-oxy-6-pteridine carboxaldehyde with S. faecalis*

Compounds	I	II	III
Folic acid . . .	3000	7500	1100
Folinic acid . . .	22000	81500	11000

It has also been found that these derivatives lose their inhibitory activity completely in regard to *S. faecalis* when folic acid is replaced by a combination of adenine and thymine. It appears, therefore, that these 2-amino-4-oxy-6-pteridine

aldehyde derivatives, like other typical folic acid antimetabolites, inhibit the biological transformation of PGA to folinic acid[6]). It may be observed that except for the pteridine moiety there is no structural similarity of thiosemicarbazone (I) or semicarbazone (II) derivatives with PGA. This again indicates that the pteridine moiety of PGA is more important than the rest of the molecule in regard to the enzyme system required for the metabolism of folic acid[7]). The anil of 2-amino-4-oxy-6-pteridine carboxaldehyde (III) is, however, more inhibitory than the corresponding thiosemicarbazone (I) or semicarbazone (II) derivatives, which may be due to close structural similarity of (III) with PGA.

Much less inhibitory activity of these pteridine aldehyde derivatives has been obtained when *L. arabinosus* was used as test organism. This organism, unlike *S. faecalis*, does not require folic acid for growth but can synthesize this vitamin from *p*-amino-benzoic acid[8]) (Table 2).

Table 2. *Comparison of the inhibitory action of the derivatives of 2-amino-4-oxy-6-pteridine carboxaldehyde on S. faecalis and L. arabinosus. For S. faecalis the medium contains 0·001 µg/ml of folic acid*

Compounds	I	II	III
S. faecalis a)	15	25	5,5 µg/ml
L. arabinosus (groth percent) b)	94	95	43 %

a) Concentration of inhibitor for full inhibition of growth.
b) Inhibitor concentration 25 µg/ml.

In conformity with the previous findings of SARETT[9]) and HENDLIN *et al.*[10]), this differential activity of the pteridine aldehyde derivatives on *S. faecalis and L. arabinosus* may be interpreted as due to the difference in the folic acid metabolism in these two organisms.

This work was supported by a grant from the Council of Scientific and Industrial Research, Government of India.

Department of Applied Chemistry, University Colleges of Science and Technology, 92, Upper Circular Road, Calcutta-9, India

S. GHOSH, (Miss) D. ROY and B. C. GUHA

Eingegangen am 28. Dezember 1957

[1]) DOMAGK, G., R. BEHNISCH, F. MIETZSCH and H. SCHMIDT: Naturwiss. **33**, 315 (1946). — [2]) HAMRE, D., J. BERNSTEIN and R. DONOVICK: Proc. Soc. Exp. Biol. a. Med. **73**, 275 (1950). — [3]) THOMPSON, R. L., S. A. MILTON jr., J. E. OFFICER and G. H. HITCHINGS: J. Immunology **70**, 229 (1953). — [4]) WALLACE-BROCKMANN, R., J. RICHARD THOMSON, J. BELL. MARTELLA and E. SKIPPER HOWARD: Cancer Res. **16**, 167 (1956). — [5]) Methods of synthesis of these compounds are being published elsewhere. — [6]) Chemistry and biology of pteridines. London: J. u. A. Churchill, Ltd. 1954. — [7]) ELION, G. B., and G. H. HITCHINGS: J. of Biol. Chem. **188**, 611 (1951). — [8]) SARETT, H. P.: J. of Biol. Chem. **171**, 265 (1947). — [9]) SARETT, H. P.: Arch. Biochem. Biophys. **34**, 378 (1951). — [10]) DAVID HENDLIN, K. K. LEAH and S. H. MARGARET: J. Bacter. **65**, 466 (1952).

Evidence for an Alternate Pathway in Photosynthetic Assimilation

The mechanism for the photosynthetic assimilation of carbon dioxide proposed by BASSHAM, CALVIN, and coworkers[1]),[2]) has phosphoglyceric acid (PGA) as the first stable product of the reaction between ribulose diphosphate and carbon dioxide. Reduction of the PGA to the level of the trioses by energy derived from light leads directly into the formation of hexoses by the coupling of two triose units. The scheme requires, therefore, that when $C^{14}O_2$ is administered, PGA must be the first radioactive product isolated, and that in short-term experiments the proportion of radioactivity recovered in PGA must be high. We found that in some of our experiments with sugar beet leaves (*Beta vulgaris*) very little radioactive PGA was produced during short-term photosynthesis. Some plants, such as soybean *(Glycine max)*, runner bean *(Phaseolus multiflorus)*, and *Sedum spectabile* always yielded only trace amounts of PGA, although the level of radioactive glyceric acid was often high. In such leaves, however, there was no detectable reduction in the rate of assimilation or difference in the pattern of carbohydrate accumulation[3]).

GIBBS and KANDLER[4]) have recently reported that the hexoses produced by *Chlorella* during short-term photosynthesis were not symmetrically labelled. Their suggestions that other pathways for the assimilation of carbon dioxide might exist, offered some hope of explaining our otherwise anomalous data. One of these schemes, further elaborated by KANDLER[5]), proposes that the branched chain product of ribulose carboxylation (a keto acid) is directly reduced in the light to a polyhydroxy acid which rearranges to form fructose diphosphate. The scheme suggests that the keto acid decomposes to PGA in the dark where the energy to reduce it is not available. The PGA recovered in the ethanol extracts from photosynthesis experiments may, therefore, be a decomposition product rather than the precursor of the hexoses. Because these postulates could be useful in accounting for our observations that sucrose is often formed in the absence of PGA, we applied the cyanide inhibition technique used by KANDLER with algae[5]) to our system with leaves of higher plants.

Sugar beet and soybean plants for cyanide inhibition studies were grown in the greenhouse and leaves were excised in the morning for immediate use. Gaseous hydrogen cyanide was injected into the atmosphere surrounding the illuminated leaf 30 seconds after the $C^{14}O_2$ had been introduced. The amount of cyanide (10 mM/liter of air) was ten times more than needed to inhibit completely the uptake of carbon dioxide by a two-gram sugar beet leaf. Illumination in the presence of cyanide was continued for 30 seconds. The leaves were then removed and killed by maceration in boiling 80%

Table 1. *Percentage distribution of C^{14} among ethanol-soluble products of photosynthesis*[a])

	Sugar beet		Soybean	
	60 sec PS	30 sec. PS+ 30sec. HCN	60 sec. PS	30 sec. PS+ 30sec. HCN
Sugar phosphates .	42·2	39·1	46·4	46·2
Phosphoglyceric acid	16·8	4·4[b])	(trace)	(trace)
Glyceric acid . . .	3·4	0	18·6	0
Malic acid	2·1	2·1	6·5	6·8
Sucrose	11·8	25·4	5·2	14·9
Glycine, serine . . .	5·7	8·6	3·3	5·2
Alanine	13·9	12·6	12·0	25·6
Others.	4·1	7·8	8·0	4·9

a) 100 µc. $C^{14}O_2$ injected into transparent plastic bag in 100 ml. of air. Heat-filtered illumination at 2000 ft.-c. for sugar beet and 1500 ft.-c. for soybean. — b) Mostly unknown substance, hydrolysis gave only trace of glyceric acid, remainder unidentified.

ethanol. Procedures for extracting the macerate and analyzing the extract by paper chromatography and auto-radiography have been described[3]).

The figures in Table 1 show typical effects of the cyanide treatment on the distribution of C^{14} among the ethanol-soluble products of short-term photosynthesis. Radioactive glyceric acid was not among the products recovered from either of the leaves following the cyanide treatment. The proportion of C^{14} recovered in PGA from sugar beet was reduced to the trace level by cyanide, but a new radioactive substance did not appear on the autogram. The distribution data indicate that the C^{14} normally recovered in PGA and glyceric acid was recovered in sucrose and glycine in the sugar beet, and in sucrose and alanine in the soybean. If the leaves were not killed immediately after their removal from the cyanide-containing atmosphere, but were held in the light, the accumulation of C^{14} in sucrose continued for a few minutes. In the dark, however, accumulation of C^{14} in sucrose was depressed in favor of alanine. Similar light-influenced changes in C^{14} distribution have been observed in the normal leaf[3]). Thus, although cyanide terminated the incorporation of carbon dioxide, reactions utilizing light energy to metabolize previously assimilated carbon continued. The accumulation of C^{14} in sucrose in the presence of cyanide probably accounts for the absence of any significant quantity of a new product of the type postulated by KANDLER[5]) to replace PGA.

Previous experiments[3]) had shown that at least four minutes photosynthesis or dark metabolism in $C^{12}O_2$ was required to deplete the reservoirs of radioactive PGA and glyceric acid formed during 30 sec. photosynthesis in $C^{14}O_2$. In the experiments reported above, most of the PGA and glyceric formed during the 30 sec. preceding the addition of cyanide should have been recovered after the cyanide treatment, if cyanide had no effect on the formation or utilization of these compounds. If PGA is reduced to glyceraldehyde phosphate, as postulated in the scheme of CALVIN and coworkers, cyanide should form a glyceraldehyde cyanhydrin[6]) and prevent the formation of hexoses and sucrose. There was,

however, no evidence for the accumulation of the cyanhydrin, and sucrose was formed in the presence of cyanide.

These cyanide inhibition results, which will be reported in greater detail elsewhere, taken together with the observations that some plants are able to carry out photosynthesis without the apparent intermediation of PGA, are consistent with the view of GIBBS and KANDLER[4], [5]) that some mechanism other than the reduction of PGA to the triose level is involved in the main pathway between carbon dioxide and the hexoses during photosynthetic assimilation.

Contribution from the Division of Applied Biology, National Research Laboratories, Ottawa. Issued as N.R.C. No. 4597.

National Research Council, Canada, Ottawa 2

D. C. MORTIMER

Eingegangen am 9. Dezember 1957

[1]) BASSHAM, J. A., A. A. BENSON, L. D. KAY, A. Z. HARRIS, A. T. WILSON and M. CALVIN: J. Amer. Chem. Soc. **76**, 1760 (1954). — [2]) WILSON, A. T., and M. CALVIN: J. Amer. Chem. Soc. **77**, 5948 (1955). — [3]) BURMA, D. P., and D. C. MORTIMER: Canad. J. Biochem. a. Physiol. **35**, 835 (1957). — [4]) GIBBS, M., and O. KANDLER: Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.A. **43**, 446 (1957). — [5]) KANDLER, O.: Z. Naturforsch. **12b**, 271 (1957). — [6]) WARBURG, O.: Heavy metal prosthetic groups and enzyme action, p. 16. Oxford: Clarendon Press 1949.

Über das Verteilungsmuster von Radio-Cer (^{144}Ce)*) im Organismus der weißen Maus

Vor einiger Zeit wurde an dieser Stelle über die Verteilung von Radioyttrium (^{91}Y) im Organismus berichtet[1]). Es lag nahe, diese Untersuchungen mit radioaktiven Seltenen Erden fortzusetzen, zumal sie sich chemisch ähnlich dem Yttrium verhalten und über das genaue Verteilungsmuster dieser Isotope bislang nur wenig bekannt geworden ist[2–5]). Besonders zu erwähnen sind hierbei die ausführlichen Versuche von DURBIN et coll.[6]) über die Verteilung und Ausscheidung Seltener Erden. Sie injizierten bei der Ratte intramuskulär unterschiedliche Dosen teils mit, teils ohne Trägerzusatz zusammen mit Na-Zitrat als Komplexbildner.

Tabelle 1. *Spezifische Aktivität der Organe (% der injizierten Dosis pro 100 mg Gewebe) nach subcutaner Injektion von ^{144}Ce, Mittelwerte aus je 4 Tieren*

Organ	1 h	3 h	6 h	24 h	3 d	7 d	14 d	30 d
Blut	0,04	0,05	0,12	0,01	0,002	0,002	0,002	0,001
Lungen	0,06	0,05	0,05	0,03	0,02	0,02	0,02	0,02
Leber	0,34	0,58	1,43	0,85	0,50	1,63	1,44	1,26
Milz	0,07	0,05	0,13	0,09	0,04	0,07	0,05	0,05
Pankreas . . .	0,03	0,02	0,02	0,03	0,03	0,02	0,03	0,02
Nieren	0,10	0,25	0,34	0,15	0,03	0,10	0,07	0,05
Femur	0,17	0,23	0,32	0,33	0,32	0,40	0,36	0,49
Blasenharn . .	0,21	0,48	0,54	0,04	0,07	0,09	0,00	0,02

Wir verwendeten 64 weiße Mäuse verschiedenen Geschlechts aus einem institutseigenen Inzuchtstamm. Es wurden jeweils 3 μC (= 0,2 ml) ^{144}Ce als Chlorid, trägerfrei bei einem p_H von 3,0 entweder subcutan oder intraperitoneal injiziert. Dies entspricht pro Injektion einer Gewichtsdosis von $\approx 10^{-9}$ g $CeCl_3$. Untersucht wurden folgende Organe: Blut, Lungen, Leber, Milz, Pankreas, Nieren, Femur und — soweit gewinnbar — Blasenharn. Die Aktivitätsbestimmungen erfolgten 1, 3, 6 und 24 Std sowie 3, 7, 14 und 30 Tage nach der Injektion. Hierzu wurden die Organe feucht verascht und nach Eindampfen der Flüssigkeit auf Meßschälchen die Aktivitäten mit einem Glockenzählrohr gemessen. In entsprechender Zählanordnung ergab die injizierte ^{144}Ce-Dosis eine Impulsrate von $5 \cdot 10^5$ Imp/min. Die Ergebnisse beider Versuchsreihen sind in den Tabellen 1 und 2 wiedergegeben. Die Zahlenangaben erfolgen in % der injizierten Dosis pro 100 mg Gewebe (Frischgewicht).

Im einzelnen scheinen uns folgende Befunde bemerkenswert zu sein: 1. Bei *subcutaner Injektion* fanden wir infolge nur sehr geringer und langsamer Resorption noch nach 30 Tagen über 70% der injizierten Dosis an der Injektionsstelle wieder. Eine Speicherung des Isotops findet sich vor allem in der Leber, während die Milz dagegen recht niedrige Werte zeigt. Die Nierenaktivität steigt — offenbar im Zusammenhang mit der Ce-Ausscheidung (gleicher Aktivitätsverlauf beim Harn) — relativ schnell an, um dann wieder abzusinken. Im Gegensatz zum Verhalten des Yttriums scheint die Aufnahme von Cer in den Knochen ziemlich gering zu sein. Nach 30 Tagen fanden

Tabelle 2. *Spezifische Aktivität der Organe (% der injizierten Dosis pro 100 mg Gewebe) nach intraperitonealer Injektion von ^{144}Ce, Mittelwerte aus je 4 Tieren*

Organ	1 h	3 h	6 h	24 h	3 d	7 d	14 d	30 d
Blut	0,37	0,46	0,13	0,02	0,01	0,004	0,002	0,002
Lungen	0,46	0,35	0,47	0,26	0,12	0,12	0,08	0,13
Leber	2,39	4,99	4,35	3,93	4,67	3,71	3,82	6,43
Milz	1,40	6,72	4,70	2,65	4,53	3,55	2,47	2,50
Pankreas . . .	8,75	9,09	6,19	9,67	8,80	10,69	6,37	6,54
Nieren	0,53	2,38	1,70	0,54	0,62	0,59	0,37	0,41
Femur	0,40	1,04	1,00	0,99	1,05	1,56	1,42	1,84
Blasenharn . .	1,20	2,07	0,34	0,17	0,09	0,10	0,03	0,02

wir im Skelettsystem insgesamt 4,2% der applizierten Dosis wieder (bei ^{91}Y dagegen $\approx$ 20%).

2. Hinsichtlich der Organaktivitäten nach *intraperitonealer Injektion* beobachteten wir ähnliche Verhältnisse wie bei unseren Versuchen mit Radioyttrium. Die Aktivitätswerte sämtlicher Organe lagen deutlich höher als bei subcutaner Applikationsart, die Ausscheidung im Harn ist nicht unbeträchtlich. Die hohen Pankreas- und Milzwerte müssen überwiegend als Oberflächenaktivitäten gedeutet werden (Adsorption des Radio-Cers an den Organoberflächen). Auch zu den Leberwerten dürfte die Oberflächenadsorption beitragen, allerdings kaum in dem gleichen Maße wie bei den eben genannten Organen.

Aus den Untersuchungen ergibt sich, daß sich Yttrium und Cer trotz ihres weitgehend ähnlichen chemischen Verhaltens bezüglich des Verteilungsmusters im Organismus doch in gewissem Grade unterscheiden. Nähere Einzelheiten werden von uns zur Zeit überprüft, eine ausführliche Mitteilung ist nach Beendigung der Untersuchungen vorgesehen.

Fräulein T. PÖTHIG sind wir für ihre Hilfe bei der technischen Durchführung der Versuche zu Dank verpflichtet.

Institut für Medizin und Biologie der Deutschen Akademie der Wissenschaften, Arbeitsbereich Angewandte Isotopenforschung, Berlin-Buch

ERNST SPODE und FRIEDRICH GENSICKE

Eingegangen am 7. Januar 1958

*) Mit ^{144}Pr im radioaktiven Gleichgewicht stehend.

[1]) SPODE, E., u. F. GENSICKE: Naturwiss. **44**, 118 (1957). — [2]) HAMILTON, J. G.: Rev. Mod. Physics **20**, 718 (1948). — New England J. Med. **240**, 863 (1949). — [3]) LASZLO, D., et coll.: J. Nat. Canc. Inst. **13**, 559 (1952). — [4]) COPP, D. H., et coll.: Tr. Macy Conf. on Metabol. Interrel. **3**, 226 (1951). — [5]) KAWIN, B., et coll.: URCL — 812 (1950). — [6]) DURBIN, P. W., et coll.: Proc. Soc. Exp. Biol. a. Med. **91**, 78 (1956).

Abhängigkeit der Mutationsentstehung von der Strahlenqualität (30 MeV-Elektronen, 31 MeV-Photonen und 180 keV-Photonen)

Die Überprüfung der Beziehung „strahleninduzierte genetische Schädigung und Strahlenqualität" ist für die Strahlenbiologie von fundamentaler Bedeutung. Nach der Überwindung dosimetrischer Schwierigkeiten ergaben sich nach jahrelanger Forschung mit dem 31 MeV-Betatron (Firma Brown, Boveri & Cie.) folgende Resultate:

Material und Versuchsanordnung. Bestrahlt wurden stets Drosophila-melanogaster-Männchen eines ingezüchteten Wildstammes (Sevelen) und $sc^8 \cdot Y(y^+)/yv$-Männchen*). Ausgekreuzt wurden je nach Versuchsanordnung mit normalen jungfräulichen Weibchen von 3 Tagen (dominante Letalfaktoren) und Muller-5- sowie y^{Si} sc^8 *B f* In 49 *v*; *bw*; *e*-Weibchen*) (rezessiv geschlechtsgebundene Letalfaktoren, Translokationen, Chromosomenbrüche). Da die strahleninduzierte Mutationsrate vom Alter der bestrahlten männlichen Keimzelle abhängt, wurden stets die gleichen Entwicklungsstadien miteinander verglichen. Bestrahlt wurde im Plexiglasphantom und gemessen die Ionisationsdosis (mit Victoreen-Condenser-r-Meter) am Bestrahlungsort der Testobjekte. Bestrahlt wurde im vergleichenden Versuch stets mit der gleichen r-Zahl pro Minute.

Untersuchte Mutationsschritte. Vom morphologischen Standpunkt aus lassen sich sog. Punktmutationen und Chromosomenstrukturänderungen unterscheiden, wobei ich unter Punktmutation eine regionale Chromosomenänderung verstehe, die sich mit unseren Untersuchungsmethoden nicht als Strukturänderung manifestiert. Gemäß ihrem Phänotyp lassen sich die Mutationen in sichtbare einteilen, welche äußere Körpermerkmale bedingen, und in Letalfaktoren, welche Entwicklungsstillstand und Tod hervorrufen. Wir untersuchten

Tabelle 1. *Zusammenstellung der Mutationsraten nach Bestrahlung männlicher Drosophilae mit 180 keV-, 31 MeV-Photonen und 30 MeV-Elektronen. RBW = Relative biologische Wirksamkeit, Effekt 180 keV = 1. Ionisationsdosis in Zeile 1 und 2: 3000 r, in allen anderen Fällen 2000 r. Tage zwischen Bestrahlung und Befruchtung in Zeile 1 und 2: 0 bis 7, in allen anderen Fällen 5 bis 7*

Mutationstyp	Total geprüfte Chromosomen	Davon mutiert	Mutierte Chromosomen in %			RBW
			180 keV	30 MeV Elektronen	31 MeV Photonen	
Rezessive, geschlechtsgebundene Letalfaktoren	1556	73	4,7			0,7
	1859	59			3,2	
Rezessive, geschlechtsgebundene Letalfaktoren	336	30	8,9			0,5
	1610	73		4,5		
Translokation (II/III Chromosom)	211	12	5,7			0,5
	782	22		2,8		
Chromosomenbruch	1697	37	2,2			0,5
Chromosomenbruch	1767	22		1,2		
Sichtbare rezessive Mutationen						
+ → yellow	21184	1	0,005			4
+ → yellow	20572	4			0,02	
+ → white	21184	14	0,07			0,7
+ → white	20572	10			0,05	

die Wirkung der verschiedenen Strahlenqualitäten auf die Entstehung von rezessiven geschlechtsgebundenen Letalfaktoren (die ein Gemisch von Punkt- und Chromosomenaberrationen darstellen), von Translokationen und Chromosomenbruch, die reine Chromosomenaberrationen sind. Es wurden ebenfalls untersucht rezessive sichtbare Mutationen an fünf verschiedenen Loci, die vermutlich größtenteils Punktmutationen sind[2]). Ebenso wurde die Erzeugung sog. dominanter Letalfaktoren zu verschiedenen Zeitpunkten der Spermatogenese überprüft. Als Maß für die dominanten Letalfaktoren wurden die Eier gewählt, die sich nicht bis zur schlüpffähigen Larve weiter entwickelt hatten und aus Weibchen stammten, welche von bestrahlten Männchen befruchtet

Tabelle 2. *Prozentwerte für dominante Letalfaktoren nach Bestrahlung männlicher Drosophilae mit 1000 r (Ionisationsdosis) 180 keV-, 31 MeV-Photonen und 30 MeV-Elektronen. Je 15 bestrahlte Männchen wurden mit 20 dreitägigen jungfräulichen Weibchen gepaart und die Zahl der schlüpffähigen Larven-Nachkommen bestimmt. Am 5., 7. und 10. Tag nach Bestrahlung wurden die Weibchen gewechselt*

Tage zwischen Bestrahlung und Befruchtung	Eier (Gesamtzahl)	Davon nicht weiterentwickelt	Embryonale Sterblichkeit in %			RBW
			180 keV	30 MeV Elektronen	31 MeV Photonen	
2—3	3423	546	16			
2—3	2544	771		30		1,9
2—3	2630	752			28,6	1,7
4—5	3350	1463	43,7			
4—5	3012	653		21,7		0,5
4—5	3163	602			19,0	0,4
8—9	4530	3121	68,9			
8—9	3026	1295		42,8		0,6
8—9	2918	652			22,3	0,3

worden waren. Die embryonale Sterblichkeit wird vermutlich (zum größten Teil) durch dominante Letalfaktoren verursacht, die zur Hauptsache aus Chromosomenaberrationen bestehen mögen.

Ergebnisse. Wie aus Tabelle 1 hervorgeht, sind 180 keV-Photonen den 30 MeV-Elektronen und den 31 MeV-Photonen in der Erzeugung rezessiver geschlechtsgebundener Letalfaktoren bei gleicher Ionisationsdosis überlegen. Die ersten Versuche[1]) wurden aus Spermien gewonnen, die 0 bis 7 Tage nach Bestrahlung zur Befruchtung gelangten. Die weiteren Versuche wurden mit bestrahlten reifenden Spermien unternommen, die mutationsbereiter sind als reife Spermien und Spermatogonien. Die energieärmere Strahlung ist ebenfalls in der Erzeugung von Translokationen und Chromosomenbrüchen überlegen. Interessanterweise zeigen sich beim Vergleich der Raten sichtbarer Punktmutationen keine signifikanten Unterschiede in derselben Richtung zwischen 180 keV- und 31 MeV-Photonen. Der Mutationsschritt + zu yellow ereignet sich so häufiger nach der sehr energiereichen Bestrahlung, während beim Mutationsschritt + zu white das Gegenteil der Fall ist. Die Folgerung liegt nahe, daß die Entstehung von Punktmutationen prinzipiell anders verläuft als diejenige der Chromosomenaberrationen, indem ihre Entstehung von der Strahlenqualität unbeeinflußt bliebe. Die geringen Zahlenwerte (die Mutationsschritte sind seltene Ereignisse) verbieten aber Spekulationen. Die interessantesten Ergebnisse zeitigten die Experimente mit dominanten Letalfaktoren (Tabelle 2), deren Produktion ebenfalls vom Entwicklungszustand der bestrahlten männlichen Keimzelle abhängt. (Auf nähere Einzelheiten werden wir in einer ausführlichen Publikation eingehen.) In reifen Spermien erzeugen die Betatronstrahlen (30 MeV-Elektronen und 31 MeV-Photonen) mehr dominante Letalfaktoren als 180 keV-Strahlen, während reifende Spermien sich umgekehrt verhalten (43,7% nach 180 keV gegenüber 20% nach Betatronbestrahlung). Werden Keimzellen in der Meiose (8 bis 9 Tage zwischen Bestrahlung und Befruchtung) bestrahlt, dann zeigt sich 180 keV als deutlich überlegen, während 30 MeV-Elektronen wirksamer als 31 MeV-Photonen sind.

Zusammenfassend stellen wir fest, daß sich nach Bestrahlung reifender Spermien quantitative Wirkungsunterschiede zugunsten der energieärmeren Strahlen (180 keV) herausstellen. Nach Bestrahlung reifer Spermien zeigen sich diese Unterschiede nicht (im Gegenteil, die energiereichen Strahlen können effektiver sein). Wir nehmen an (Diskussion in einer folgenden Publikation), daß bei reifen Spermien vornehmlich freie Radikale wirken, während in reifenden Spermien H_2O_2 eine äußerst aktive Rolle spielt, wobei die Lebensdauer der freien Radikale und die H_2O_2-Produktion von der linearen Energieverteilung (Ionisationsdichte) abhängt, die bei verschiedener Strahlenqualität unterschiedliche Werte besitzt.

Strahlenbiologisches Laboratorium (*Leiterin: Priv.-Doz. Dr.* Hedi Fritz-Niggli) *der Radiotherapeutischen Klinik der Universität, Zürich* (*Direktor: Prof. Dr.* H. R. Schinz)

Hedi Fritz-Niggli

Eingegangen am 3. Januar 1958

*) Die markierten Stämme verdanke ich der Freundlichkeit von Herrn Dr. I. I. Oster.

[1]) Fritz-Niggli, H.: Fortschr. Röntgenstr. 80, 28 (1954). — [2]) Schmid, W.: Oncologia (Basel) (im Druck).

Chromatographische Artbestimmung von Tannenläusen der Gattung Dreyfusia

Varty[8]) hat durch Zerdrücken lebender Chermesiden auf der Nullinie von chromatographischem Entwicklungspapier im UV-Licht fluoreszierende Farbkeile erhalten, deren Farbfolgen für die einzelnen Arten verschieden sind. Ähnliche Unterschiede zeigen sich auch in scharfer Ausprägung bei den mitteleuropäischen Tannenläusen der Gattung Dreyfusia (Adelges). Nach Eichhorn[2a–c]) kommen im Raume Freiburg i. Br. 4 Arten von Dreyfusien vor, drei auf der Weißtanne und eine auf der pontischen Nordmannstanne. Die Dreyfusia piceae Ratz. und die Dreyfusia nüsslini C. B. sind längst bekannt. Für unser Gebiet ist jedoch der Schädling auf der in Gärten häufigen Nordmannstanne, Dreyfusia prelli, neu, den Francke-Grosmann[3]), [4]) zuerst bei Dresden fand. Für Mitteleuropa unbekannt ist die erstmalig in der Freiburger Bucht von Eichhorn gefundene Dreyfusia merkeri[2c]), die inzwischen auch in Oldenburg, bei Wien und im hessischen Odenwald festgestellt wurde (Eichhorn). Nach einer Anzahl von unumstößlichen, morphologischen und biologischen Merkmalen läßt sich die zuletzt genannte Form sowohl von der D. piceae, der D. nüsslini und der D. prelli klar unterscheiden. Außerdem sind die 4 Arten leicht und sicher durch die bezeichnenden und reproduzierbaren Farbfolgen auf dem Papierchromatogramm auseinanderzuhalten[2d]) (Fig. 1).

D. piceae hat einen im UV-Licht fluoreszierenden Farbkeil mit mehreren roten Abschnitten, dem aber ein blauer Bezirk völlig fehlt. Für die beiden Arten, die D. nüsslini und die neue Freiburger Form, ist stets ein leuchtend blauer Farbstreif an gleicher Stelle, jedoch bei beiden Tieren in verschieden großer Ausdehnung bezeichnend. Auch der D. prelli fehlt ein blauer Farbabschnitt; ihr Chromatogramm ähnelt deshalb ein wenig der Farbleiter von D. piceae.

Vor allem zeigt sich aber, daß die zunächst für eine D. piceae gehaltene neue Freiburger Art sich in ihrem fluoreszierenden Chromatogramm grundlegend von der zuerst-

genannten unterscheidet und daß nicht die geringste Ähnlichkeit zwischen beiden besteht. Dieses Unterscheidungsmerkmal kommt nun noch zu den bereits festgestellten anderen Merkmalen. Somit sind die beiden Arten durch mindestens acht klare morphologische und biologische Merkmale voneinander unterschieden[2]).

In diesem Zusammenhang darf darauf hingewiesen werden, daß die bei Knoden im hessischen Odenwald auftretende Tannenlaus nicht, wie FRANZ[5]) angibt, die D. piceae ist,

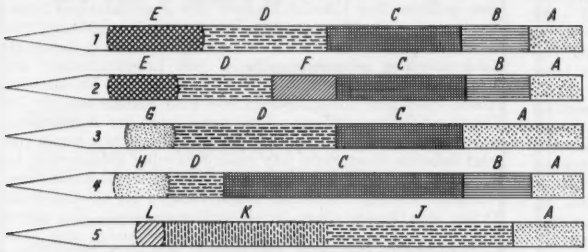


Fig. 1. Papierchromatogramme von Tannenläusen der Hiemosistenstufe. *1* Dreyfusia nüsslini, *2* D. merkeri, *3* D. piceae (*1* bis *3* von Abies pectinata, Europa), *4* D. prelli von Abies nordmanniana, Europa, *5* „Dreyfusia piceae" von Abies grandis, USA. Farben der Chromatogramme: *A* blaß gelbgrün, *B* braunrot, *C* leuchtendes zinnoberrot, *D* blaß orangerot, *E* leuchtend helles blau, *F* blaß lilarot, *G* rötliches violett, *H* ganz blasses lila, *J* blasses bräunlichgelb, *K* ganz blasses rötlichbraun, *L* blaß blaugrau

sondern nach morphologischen und chromatographischen Feststellungen die neue Freiburger Art. Es gibt nicht nur eine Stammlaus an den Tannen unserer Wälder, sondern deren drei!

Auch die Frage nach der Art und Herkunft der nordamerikanischen Tannenläuse der piceae-Gruppe, die in Canada an den Beständen der Balsamtanne unvorstellbare Schäden machen und auch in USA die meisten Abiesarten befallen[6]), läßt sich durch die Papierchromatographie weiter klären. Wurde schon früher vermutet, daß die canadische Laus aus morphologischen und biologischen Gründen mit der europäischen D. piceae wenig zu tun hat[2c]), so zeigen die aus USA (Oregon) lebend bezogenen und als D. piceae (RATZ.) bezeichneten Läuse ein anderes Chromatogramm als unsere piceae-Laus. Auf dem Farbkeil der amerikanischen Läuse wird ein großer Abschnitt mit ganz schwach bräunlicher, gelblicher und grünlicher Fluoreszenz festgestellt, wo die Farbleiter der piceae stark rot fluoresziert. Der bei der D. nüsslini und der neuen Freiburger Form auftretende leuchtend blaue Farbabschnitt ist auf dem amerikanischen Chromatogramm nur durch einen sehr viel kleineren und ganz schwach blaugrauen Abschnitt vertreten. Die D. piceae zeigt, wie erwähnt, überhaupt kein Blau.

Die weit verbreitete Auffassung, wonach die nordamerikanische Laus die durch Verschulpflanzen aus Europa eingeschleppte D. piceae[1]) sei, ist demnach durchaus nicht geklärt. Es dürfte sich bestätigen lassen, daß mehrere ähnliche Arten in der neuen Welt vorkommen. Auch kann nicht als Einwand gelten, daß die nordamerikanische Laus auf eine oder mehrere dort einheimische Tannen übergewechselt sei und daß die Chromatogramme deshalb Verschiedenheiten zeigen könnten. Nach VARTYS Untersuchungen[7]) und unseren umfangreichen Feststellungen an europäischen Läusen sind nämlich die Nährpflanzen ohne wesentlichen Einfluß auf die Farben und ihre Folge in den Chromatogrammen.

Freiburg i. Br., Forstzoologisches Institut der Universität

E. MERKER

Eingegangen am 20. Dezember 1957

[1]) BALCH, R. E.: Mill. Department of Agriculture Ottawa: Canada, Publication 867, S. 1 (1952). — [2]) EICHHORN, O.: a) Allg. Forst- u. Jagdztg. **126**, 93 (1955). — b) Forsch. u. Fortschr. **30**, 289 (1955). — c) Z. angew. Zool. **44**, 303 (1957). — d) Im Druck (1958). — [3]) FRANCKE-GROSMANN, H.: Z. Pfanzenkrankh. [Pflanzenpathol.] Pfanzenschutz **47**, 465, 497 (1937). — [4]) GROSMANN, H.: Tharandter Forstl. Jb. **86**, 816 (1937). — [5]) KARAFIAT, H., u. J. FRANZ: Zool. Jb., Abt. System., Ökol. u. Geogr. **84**, 467 (1956). — [6]) RUDINSKY, I. A.: Associate Forest Entomologist **1957**, 1. — [7]) VARTY, I. W.: Forestry Commiss. Bull. [Edinburgh] **26**, 1 (1956).

Kurven gleicher Lautstärke beim Truthahn (Meleagris gallopavo)

Wie schon früher gezeigt wurde[1]), kann das Kollern des Truthahns durch Töne verschiedener Höhe und Intensität ausgelöst werden. Die Schwelle dieser Reaktion ist unterschiedlich bei verschiedenen Tonhöhen und hängt von der Stimmung des Tieres und von der afferenten Drosselung ab. Wenn man es vermeidet, daß mehrfach hintereinander mit Tönen derselben Höhe getestet wird, kann man die afferente Drosselung umgehen. Die Stimmung des Puters ist jahreszeitlich verschieden und variiert auch individuell. Auch innerhalb eines Versuches kann die Stimmung schwanken, oft reagieren die Tiere überhaupt nicht. Für die Versuche wurde die Nachzucht aus einer Kreuzung von Wildputer M. g. silvestris mit Bronze-Hausputer benützt. Hähne verschiedenen Alters wurden in einem „Schalltoten Raum" von 440 × 440 × 230 cm einzeln geprüft. Unmittelbar vor dem Versuch wurde ein Tier in einen Käfig von 60 × 80 × 70 cm gesetzt und damit 2 m vom Lautsprecher auf einem Rohrgerüst aufgestellt. Meßapparatur und Beobachter befanden sich in einem Nebenraum, von dem aus der Puter durch einen halbdurchlässigen Spiegel beobachtet werden konnte. Das Kollern wurde durch Mikrophon und Kontroll-Lautsprecher abgehört.

Bleibt während eines Versuches die Stimmung einigermaßen konstant, so kann man für jede Tonhöhe feststellen, welche Lautstärke das Kollern eben noch auszulösen vermag. Verbindet man die einzelnen Meßpunkte, so erhält man eine „Schwellenkurve der Kollerreaktion" (Fig. 1). Prüft man bei verschiedenen Individuen und zu verschiedenen Jahreszeiten, so erhält man Kurvenscharen, die an die vom Menschen bekannten „Kurven gleicher Lautstärke" erinnern. Der Vergleich mit der von SCHWARTZKOPF[2]) angegebenen Hörschwelle des Dompfaffen zeigt eine recht gute Annäherung der untersten Kurve, besonders wenn man den Vögeln ähnliche Abhängigkeiten des Höroptimums von der Körpergröße zubilligt, wie sie bei Säugetieren gefunden werden[3]).

Es spricht nichts dagegen, als einfachste Möglichkeit der Erklärung die abgebildeten Schwellenkurven als „Kurven gleicher Lautstärke" des Puters aufzufassen. Diese Annahme ließe sich erhärten, wenn man durch Dressur auf Töne die

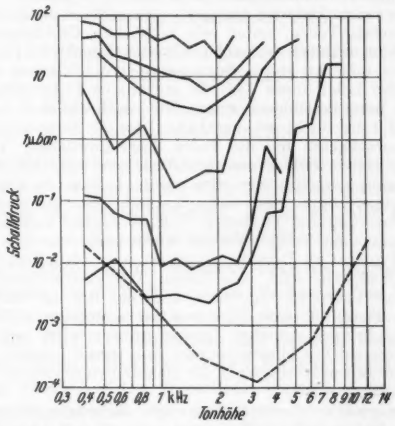


Fig. 1. Schwellenwerte der Kollerreaktion von Truthähnen bei verschiedener Stimmung (6 Beispiele aus 50 Kurven von 5 Hähnen). Als Abszisse ist die Tonhöhe aufgetragen, als Ordinate der Schalldruck (als Maß für die Intensität). Zum Vergleich wurde die Hörschwelle des Dompfaffen[2]) eingezeichnet.

Hörschwelle bestimmt und mit den hier angegebenen Werten vergleicht. Es erscheint aber unwahrscheinlich, daß der „Angeborene Auslösende Mechanismus" des Kollerns eine Frequenzcharakteristik hat, die von der des Gehörs abweicht. Viel eher ist zu erwarten, daß der Puter Töne, die er *gleich laut* hört, auch mit der *gleichen* Sicherheit beantwortet.

Die Untersuchungen wurden mit Unterstützung der Deutschen Forschungsgemeinschaft durchgeführt.

Max-Planck-Institut für Verhaltensphysiologie, Seewiesen über Starnberg

MARGRET SCHLEIDT und WOLFGANG SCHLEIDT

Eingegangen am 23. Dezember 1957

[1]) SCHLEIDT, M.: Z. Tierpsychol. **11**, 417 (1955). — [2]) SCHWARTZKOPF, J.: Z. vergl. Physiol. **31**, 527 (1949). — [3]) SCHLEIDT, W.: Naturwiss. **39**, 69 (1952).

Besprechungen

Kramers, H. A.: Quantum Mechanics. Amsterdam: North-Holland Publishing Company 1957. XVI, 496 S. Holl. Gulden 45.—.

Die in den Jahren 1934 und 1938 im „Hand- und Jahrbuch der Chemischen Physik" erschienenen beiden Artikel „Die Grundlagen der Quantentheorie" und „Quantentheorie des Elektrons und der Strahlung" des im Jahre 1952 leider verstorbenen Verf. sind, sicher zur großen Freude aller jener Physiker, denen das Lesen deutschsprachiger Literatur zu mühsam ist, nunmehr von D. TER HAAR ins englische übersetzt worden. Der den meisten Lesern sicher nicht unbekannte Übersetzer hat sich dabei — bis auf ganz wenige zur besseren Verständlichkeit notwendige Änderungen und einige Hinweise auf neuere Literatur — streng an den Originaltext gehalten. Beide Artikel wurden bereits von F. HUND [Naturwiss. **22**, 252 (1934)] bzw. C. F. VON WEIZSÄCKER [Naturwiss. **26**, 646 (1938)] besprochen; dennoch ist es vielleicht von Interesse, sie aus Anlaß der vorliegenden Übersetzung noch einmal im Lichte der neueren Entwicklung zu betrachten:

Der erste Teil ist nach wie vor eine der schönsten und lebendigsten Darstellungen der Quantentheorie, auch wenn einige benutzte Symbole nicht ganz dem heutigen Gebrauch entsprechen (z. B. $2\pi \cdot \vec{\sigma}$ statt $\vec{k}$ für den Wellenvektor). Insbesondere weil der Verf., der ja selbst entscheidend zur Entwicklung der Theorie beigetragen hat, viele Dinge liebevoll diskutiert, die man in den sonstigen Lehrbüchern nur selten findet, kann die Lektüre sowohl Anfängern als auch Experten immer wieder nur wärmstens empfohlen werden, — in diesem Zusammenhang ist es lustig, daß offenbar sämtliche Herren, die nach Ausweis des Vorwortes sich am Korrekturlesen beteiligten, den geradezu aufreizenden Druckfehler in den Unbestimmtheitsrelationen auf S. 22 übersehen haben.

Der zweite Teil wird dagegen — wie sollte es anders sein — in manchen Teilen, unter rein sachlichen Gesichtspunkten betrachtet, veraltet erscheinen. Obwohl wesentliche Probleme der Quantenelektrodynamik immer noch der Klärung harren, wird dem Leser dieses Teils die stürmische Entwicklung der letzten Jahre besonders deutlich. Und doch war es H. A. KRAMERS, auf den die heute so geläufige Idee der Massenrenormierung zurückgeht, und die vielen ausgesprochenen „Leckerbissen" dieses Teils lösen tiefes Bedauern aus, daß es dem Verf. nicht vergönnt war, eine zweite Auflage zu schreiben. Im übrigen kommt dem aufmerksamen Leser ein wenig der Verdacht, daß die modernen Feldtheoretiker vielleicht, in ihrer manchmal recht formalen Einstellung, manches ernsthafte Problem zu Unrecht vergessen oder verdrängt haben. Dem Studenten wird man diesen Teil verständlicherweise kaum als Lehrbuch empfehlen, aber der Ref. ist der festen Überzeugung, daß dem Experten eine aufmerksame Lektüre auch heute noch manchen Gewinn bringen wird, wobei insbesondere auf § 72 hingewiesen sei, falls irgend jemand einmal eine Einführungsvorlesung in die Quantenfeldtheorie zu halten beabsichtigt.

Der somit recht verschiedenartigen Bedeutung beider Teile hat der Verlag dadurch Rechnung getragen, daß der erste Teil auch als separates Buch erhältlich ist.

H. STEINWEDEL (Göttingen)

Rajewski, B.: Wissenschaftliche Grundlagen des Strahlenschutzes. Karlsruhe: G. Braun 1957. XII, 432 S., 230 Abb. u. 60 Tabellen. DM 45.—.

Die Gefährdung des menschlichen Lebens durch die sich ausbreitende Anwendung ionisierender Strahlen und strahlender Stoffe dringt zunehmend auch in das Bewußtsein der Öffentlichkeit. Unterschätzungen wie auch Überschätzungen der Gefahren müssen gleichermaßen vermieden werden; diese wegen der Behinderung des dringend notwendigen Fortschritts auf verschiedensten Gebieten, jene wegen der dadurch möglichen schnellen oder langsamen Selbstzerstörung der Menschheit. Eine Fehlschätzung kann aber nur durch gründliches Wissen um die Natur, die kausalen Ursachen und Auswirkungen der Strahlen sowie um die Möglichkeiten des Schutzes vor ihren Gefahren vermieden werden. Es ist daher ein großes Verdienst von B. RAJEWSKY, im Sommer 1956 Fachleute verschiedenster Gebiete zu einem Symposium über die wissenschaftlichen Grundlagen des Strahlenschutzes zusammengerufen und nun die 35 Vorträge sowie Diskussionsbemerkungen als Buch herausgegeben zu haben. Die Aufsätze stellen zum größten Teil Überblicke über den gegenwärtigen Stand des Wissens dar. Sie enthalten viele für die Beurteilung dieses Wissens wie auch für seine weitere Verwendung benötigte Zahlenangaben, Graphika, Bilder und Literaturzitate, wodurch das Werk durchaus den Wert eines kleinen Handbuches erhält. Das vom Inhalt beleuchtete Feld umfaßt alle für das Thema wichtigen Gebiete. Einleitend führt der Herausgeber selbst an die Hauptprobleme des Strahlenschutzes heran und zeigt dabei in einer Serie sehr eindrucksvoller Bilder einer bestrahlten Hand den Ablauf eines akzidentellen Strahlenschadens. Es folgen ordnende Darstellungen der verschiedenen Typen von biologischen Strahleneffekten sowie der physikalischen Grundlagen der Natur, Entstehung und Ausbreitung der Strahlungen. Die Schilderungen der biologischen Effekte selbst, also der akuten Strahlenkrankheit sowie der meist erst spät beobachtbaren Tumoren zeigen, daß wir zwar schon eine breite Erfahrung über deren Erscheinungsbild haben, so daß auch manche quantitative Voraussagen gewagt werden können; leider ist aber das kausale, aus dem Bau und der Funktion der Lebenssysteme herauswachsende Verständnis all der vielfältig verschränkten Phänomene noch recht gering. Bei den genetischen Schäden hingegen ist dieses Verstehen in manchen Punkten dank der Einheitlichkeit der Erbstrukturen im Lebensbereich besser. Leider tappen wir aber hier hinsichtlich quantitativer Voraussagen über die mutative Strahlenempfindlichkeit des Menschen noch sehr im Dunkeln. Die Frage der Ganz- und Teilkörperbestrahlung, der zeitlichen Dosisverteilung sowie der eventuellen Möglichkeiten einer Verminderung der Strahlenempfindlichkeit durch chemische Schutzstoffe, z. B. Cysteamin, sind natürlich von großer Bedeutung. Der Strahlenschutz muß aufbauen auf gewissen Grunddosiswerten, und so werden diese ausführlich diskutiert. Für die am bestrahlten Individuum selbst auftretenden somatischen Effekte lassen sich mit einiger Sicherheit Dosisgrenzwerte nennen, z. B. 0,3 r/Woche, bei deren Überschreitung erst größere Schäden eintreten. Für Schäden an den Nachkommen infolge Mutationen kann aber zur Zeit nur ein Dosisbereich von etwa 3 bis 10 r pro Generationsdauer angegeben werden, bei dem eine Verdoppelung der natürlichen Mutationshäufigkeit zu fürchten ist. Echte „Toleranzdosen", unterhalb deren gar keine Schäden auftreten, gibt es aber wohl weder für die somatischen noch die genetischen Effekte. *Jede* Bestrahlung ist also schädlich, geringe wenig, starke sehr. Besonders heimtückische Strahlenquellen sind die radioaktiven Isotope, wenn sie in den Körper eingebaut werden, z. B. Sr 90. Die Verseuchung der Umwelt und Nahrung mit ihnen ist daher ein ernstes Problem. Immerhin ist es etwas erleichternd zu wissen, daß Möglichkeiten zu bestehen scheinen, diese Stoffe mit Chelat-Bildnern aus dem Körper wenigsten zum Teil zu entfernen. Eine Reihe von Aufsätzen behandelt die verschiedenen Instrumente zur Dosismessung: Ionisationskammern, Zählröhre, chemische Methoden usw. Die letzten Aufsätze beschäftigen sich mit der Praxis des Strahlenschutzes. Am Reaktor sowie auf anderen technischen Gebieten läßt sich bei guter Planung, wenn auch mit einigen Kosten, ein weitgehend gefahrfreies Arbeiten erreichen. Die bisher vorgeschlagenen Möglichkeiten des Schutzes der Bevölkerung im Atomkrieg stimmen dagegen skeptisch. Abschließend kommen noch die juristischen Probleme zur Sprache, die wohl in vielen Punkten noch ungeklärt sind. Wenn man die wissenschaftlichen Erkenntnisse mit den praktischen Auswirkungen zum Schutz des Menschen vergleicht, so kann man sich des Eindruckes einer Diskrepanz nicht erwehren: Die Menschheit ist in der Erkenntnis der physikalischen Grundlagen sehr weit vorgestoßen; die biologischen Auswirkungen der Strahlen sicher vorherzubestimmen, wird noch viele Arbeit erfordern; auf Grund der gegenwärtigen und künftigen Erkenntnisse die zum Teil sehr großen Gefahren endgültig zu bannen, wird nicht nur beste Forschungsarbeit erfordern, sondern auch all unsere guten Willenskräfte, um die Einsicht zur Tat werden zu lassen. R. W. KAPLAN (Frankfurt a. M.)

Herausgeber und verantwortlicher Redakteur: Professor Dr. Ernst Lamla, Göttingen. — Verantwortlich für den Anzeigenteil: Günter Holtz, Berlin W 35, Reichpietschufer 20. — Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg. — Druck der Universitätsdruckerei H. Stürtz AG., Würzburg. — Printed in Germany

DIE NEUE MIDGET AUSGABE

SADTLER STANDARD SPECTRA

11950
INFRAROT SPEKTREN
ORGANISCHER SUBSTANZEN

Ein wesentlicher Teil der Infrarot Spektroskopie ist die Identifizierung von Substanzen. SADTLER RESEARCH LABORATORIES in Philadelphia veröffentlichen eine umfangreiche Sammlung von Vergleichsspektren reiner organischer Substanzen — das notwendige Zubehör zum Spektrophotometer.

Laboratorien der führenden Universitäten und Industriebetriebe auf fünf Kontinenten bedienen sich der SADTLER STANDARD SPEKTREN, weil

1. Bezeichnung der Banden allein keine exakte Identifizierung gewährleistet — Gegenüberstellung mit einem Vergleichsspektrum ist unerläßlich;
2. die Arbeit mit Infrarot durch das Vorhandensein einer großen Anzahl von Vergleichsspektren bedeutend erweitert wird, um so mehr als die Spektren zum schnellen und einfachen Auffinden von fünf Verzeichnissen begleitet sind —
   NAMEN — NUMMERN — CHEMISCHE GRUPPEN — SUMMENFORMELN — VERWENDUNG
3. der Sadtler SPEC-FINDER, der auf systematischer Erfassung der stärksten Banden aufgebaut ist, das Identifizieren unbekannter Substanzen auf einfachste Art durch progressives Tabellieren der übereinstimmenden Wellenlängen auf Grund ihrer stärksten Absorptions-Bande ermöglicht — ohne Zuhilfenahme von mechanischen Vorrichtungen oder Sortiermaschinen;
4. die SADTLER STANDARD SPEKTREN getreue Widergaben der Originale sind — nicht nachgezeichnet, sondern auf photographischem Wege verkleinert und in Gruppen von je drei Spektren auf Bögen von etwa DIN A 4 Format reproduziert. Die gegenwärtige Sammlung von fast 12000 Vergleichsspektren, einschließlich der Verzeichnisse und des SPEC-FINDER, beansprucht weniger als einen Meter Platz auf dem Buchregal!

Es gibt in der Tat zur Zeit keine Sammlung von Vergleichsspektren . . . so umfassend . . . so handlich . . . so weit an Umfang voraus.

Bitte wenden Sie sich wegen genauer Einzelheiten an:

Sadtler Research Laboratories Philadelphia

Europa-Vertretung

K. G. HEYDEN

52 Cranbourne Gardens, London, N. W. 11.

Handbuch der Physik
Encyclopedia of Physics

Herausgegeben von

S. Flügge

Marburg, Deutschland.

54 Bände.

Mit Beiträgen in deutscher, englischer und französischer Sprache.

Jeder Band ist einzeln käuflich.

Im März 1958 erscheint **in Gruppe VIII**

Kernphysik
Nuclear Physics

(Umfaßt die Bände XXXVIII—XLV).

Band XLV

Instrumentelle Hilfsmittel der Kernphysik II
Nuclear Instrumentation II

Mit etwa 293 Figuren.
Etwa 600 Seiten Gr.-8°. 1958.

Vorbestellpreis gültig bis zum Erscheinen Ganzleinen DM 102.40

Endgültiger Ladenpreis nach Erscheinen Ganzleinen DM 128.—

Bei Verpflichtung zur Abnahme des Gesamtwerkes gilt der Vorbestellpreis auch nach Erscheinen des Bandes weiter als Subskriptionspreis, jedoch ist jeder Band zum Ladenpreis einzeln käuflich.

Inhaltsübersicht: **Ionization Chambers in Nuclear Physics.** By H. W. Fulbright, Rochester, New York (USA). — **Geiger Counters.** By Serge A. Korff, New York, USA. — **Scintillation and Cerenkov Counters.** By William E. Mott and Roger B. Sutton, Pittsburgh, Pa. (USA). — **The Proportional Counter as Detector and Spectrometer.** By S. C. Curran, Aldermaston, Berkshire (Great Britain). — **The Coincidence Method.** By S. De Benedetti and R. W. Findley, Pittsburgh, Pa. (USA). — **Cloud Chambers.** By Carl M. York, Chicago, Ill. (USA). — **The Bubble Chamber.** By Donald A. Glaser, Michigan (USA). — **Nuclear Emulsions.** By Maurice M. Shapiro, Washington (USA). — **Detection of Neutrons.** By H. H. Barschall, Madison, Wisconsin (USA). — **High Energy Neutron Detectors.** By R. T. Siegel, Pittsburgh, Pa. (USA). — Sachverzeichnis (Deutsch—Englisch). — Subject Index (English—German).

SPRINGER-VERLAG
BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG

Physik und Technik der Atomreaktoren

Von **Ferdinand Cap**, Tit. AO. Professor an der Universität Innsbruck.
Mit 100 Textabbildungen. XXIX, 487 Seiten Gr.-8°. 1957. Ganzleinen DM 64.—

Inhaltsverzeichnis: **Kernphysikalische Grundlagen.** Der Aufbau der Materie. Der Bau des Atomkerns. Der radioaktive Zerfall. Kernreaktionen. Physik der Neutronen. Spaltung und Verschmelzung von Atomkernen. — **Die Bremsung von Neutronen.** Die Streuung von Neutronen. Verschiedene Bremsmittel. Bremsung mit Absorption. Das Resonanzintegral. Die Kettenreaktion. — **Die Diffusion der Neutronen.** Kinetische Neutronentheorie. Die Diffusionsgleichung. Die Randbedingungen der Diffusionstheorie. Spezielle Lösungen der Diffusionsgleichung. Die Diffusionslänge. Die Reflexion von Neutronen. Diffusion mit Bremsung. Das Fermi-Alter. — **Die Theorie des homogenen Reaktors.** Das kritische Volumen. Verschiedene Reaktorformen. Die Mehrgruppentheorie. Der Reaktor mit Reflektor. Reaktordynamik. Die Reaktorgleichung. — **Die Theorie des heterogenen Reaktors.** Der Vermehrungsfaktor. Der Modellreaktor. Die Störungstheorie. Die Kontrollstäbe. — **Der Bau von Reaktoren.** Kernbrennstoffe. Baustoffe und Bremsmittel. Kühlung und Wärmetransport. Kühlmittel und Kühltechnik. Der Strahlungsschutz. — **Der Betrieb von Reaktoren.** Strahlungsüberwachung und Sicherheitsprobleme. Verbrauch und Vergiftung des Brennstoffes. Die Brennstoffwiedergewinnung und die Beseitigung des radioaktiven Abfalles. Die Steuerung von Reaktoren. — **Beschreibung von Reaktoren.** Reaktortypen. Schnelle und intermediäre Reaktoren. Homogene Reaktoren. Leichtwasserreaktoren. Schwerwasserreaktoren. Graphitreaktoren. — **Die Verwendung von Reaktoren.** Forschung, Ausbildung, Medizin. Die Erzeugung von Kernbrennstoff und von Isotopen. Die Energieerzeugung. Antriebsreaktoren. Industrielle Anwendungen. Rechtsprobleme und Organisationsfragen. — Literaturverzeichnis. — Namenverzeichnis. — Sachverzeichnis. — Abbildungs- und Tabellenverzeichnis. — Verzeichnis der Symbole.

SPRINGER-VERLAG / WIEN

Atomkraft

Der Bau von Atomkraftwerken und seine Probleme. Eine Einführung für Ingenieure, Energiewirtschaftler und Volkswirte.
Von Dr.-Ing. Dr.-Ing. E. h. **Friedrich Münzinger**, Berlin.
Zweite, völlig neu bearbeitete, stark erweiterte Auflage. Mit 171 Abbildungen und 51 Tabellen. XI, 224 Seiten Gr.-8°. 1957. Ganzleinen DM 29.40.

Inhaltsübersicht: **A. Theoretischer Teil:** Einleitung. Neuere physikalische Erkenntnisse. Winke für den Gebrauch des Buches. — Atomphysikalische Grundlagen. Aufbau der Atome. Äquivalenz von Masse und Energie. Kernspaltung. Kernumwandlung. Kernverschmelzung. Kettenreaktionen. Verhalten und Bedeutung von Neutronen. Regelung von Reaktoren. Leistung von Reaktoren. Aufbau von Reaktoren. Brutreaktoren (Konverter). Anfahren von Reaktoren. Abschirmung von Reaktoren. Druckfeste Reaktorbehälter. Atomphysikalische Meßmethoden. — Kühlung von Reaktoren. Die Vorgänge in Reaktoren. — Bau- und Spaltstoffe. Allgemeines. Erläuterungen zu Tabelle 13. Radioaktive Strahlungsschäden. — **B. Technischer Teil:** Der Bau von Reaktoren. Allgemeines. Spaltstoffpatronen (-pakete). Die verschiedenen Reaktorsysteme. Regulierung von Reaktoren. Unfallgefahr bei Reaktoren. Beseitigung des Atommülls. Wärmeaustauscher und Umwälzpumpen. — Wärmekraftmaschinen für Reaktoren. Allgemeines. Gasgekühlte Reaktoren in Verbindung mit Dampfturbinen. Wassergekühlte Reaktoren in Verbindung mit Dampfturbinen. Reaktoren in Verbindung mit brennstoffbeheizten Überhitzern. Gas- und metallgekühlte Reaktoren in Verbindung mit Gasturbinen. Bei den Kombinationen IIb bis IIe erreichbare Wirkungsgrade η_{eff}. Zulässige Höchsttemperatur des Arbeitsmittels. — Bau ganzer Atomkraftwerke. Einführung. Aufbau von Atomkraftwerken. Allgemeines. — **C. Wirtschaftlicher Teil:** Wettbewerbsfähigkeit von Atomkraftwerken. Allgemeines. Anlage- und Stromerzeugungskosten. — Deutscher Atomkraftwerkbau. Einleitung. Stromverbrauch und Brennstoffmarkt. Brennstoffvorräte. Kohlenpreise. Mehrjahrespläne. Was tut nun not? — Atomkraft und Zweite Industrielle Revolution. — Anhang: Kurze Erläuterung einiger wichtiger Begriffe. Umrechungstabelle aus dem englischen ins deutsche Maßsystem. Umrechnungstabelle nach W. H. Westphal. — **Literaturverzeichnis.** — **Namenverzeichnis.** — **Sachverzeichnis.**

SPRINGER-VERLAG / BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG

Dieses Heft enthält eine Beilage des Ott-Verlages, Thun/Schweiz.